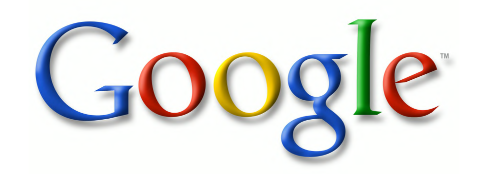
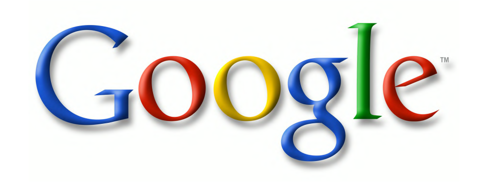
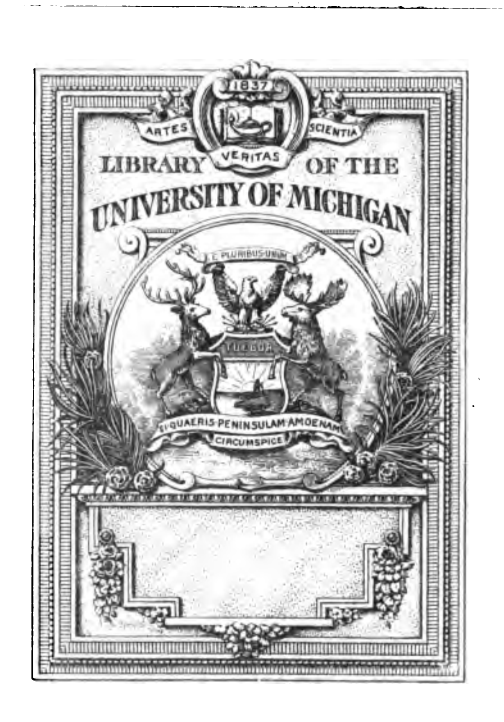
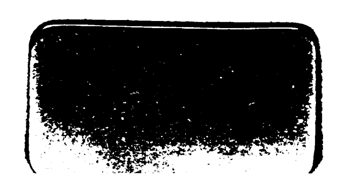





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1878.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1878

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUELQUES-UNES DES DONNÉES FONDAMENTALES DE LA THERMOCHIMIE;

PAR M. BERTHELOT.

La suite de mes expériences m'a conduit à déterminer de nouveau quelques-unes des données fondamentales de la thermochimie, qui se sont présentées dans le cours de mes recherches : je veux parler de la chaleur de formation de l'acide sulfureux, de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, de l'acétylène et de la benzine, enfin de la chaleur de formation des composés que le brome et l'iode forment, tant avec l'hydrogène qu'avec l'oxygène.

Voici le résultat de mes observations.

I. — *Acide sulfureux.*

La chaleur de combustion du soufre intervient dans la formation thermique des acides oxygénés du soufre et de leurs sels. Quoique mesurée à plusieurs reprises, elle n'est pas bien connue. En effet, les nombres des divers observateurs, rapportés à 16 grammes de soufre, $S + O^2 = SO^2$ gazeux, sont fort discordants :

Dulong ayant trouvé.....	+41,6
Hess..................	+41,1
Andrews...............	+36,9
Favre et Silbermann.....	+35,6

tous nombres qui s'appliquent au soufre octaédrique.

Les derniers auteurs attribuent ces divergences à la formation de l'acide sulfurique anhydre, opinion qui m'avait semblé d'abord douteuse, à cause de la grande quantité d'acide anhydre dont elle supposerait la formation. En effet, la chaleur dégagée par la métamorphose de l'acide sulfureux en acide sulfurique anhydre

$$SO^2 + O = SO^3, \text{ s'élève seulement à } + 17,2;$$

elle n'est pas même la moitié de la chaleur de formation de l'acide sulfureux. Depuis il m'est venu quelques scrupules, en réfléchissant que la présence de la moindre trace d'humidité dans les gaz doit déterminer la formation de l'acide sulfurique hydraté, avec un dégagement total de chaleur à peu près double de celui qui répond à l'acide sulfureux.

J'ai cru devoir faire de nouvelles expériences. J'ai employé une chambre à combustion en verre mince, très-légère, d'une capacité assez considérable, et disposée de façon à pouvoir voir la combustion et constater s'il y a quelque trace de soufre sublimé ou d'acide sulfurique condensé; dernière circonstance qui se présente en effet, pour peu que l'oxygène ne soit pas absolument sec.

Voici le dessin de cet appareil (*fig.* 1) :

CCCC est la chambre à combustion en verre, figurée au centre d'un calorimètre d'un litre, lequel est disposé comme dans mes autres expériences.

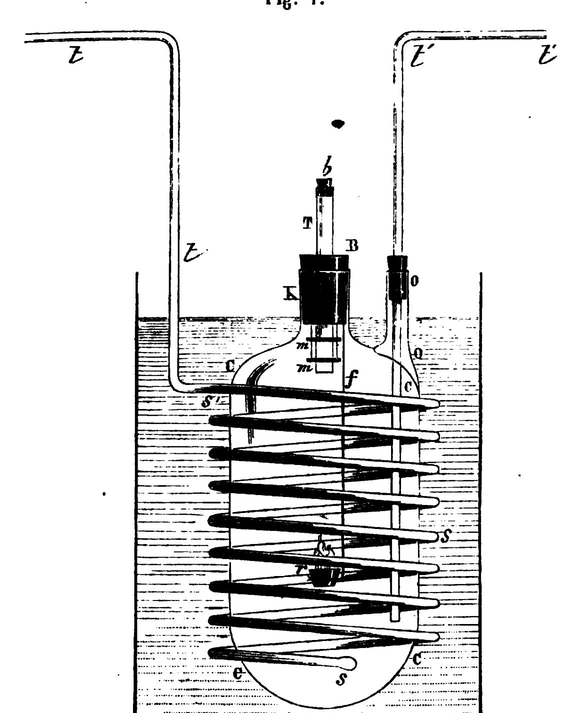
Cette chambre en verre, de forme cylindrique, est terminée par deux calottes sphéroïdales. Vers sa partie inférieure s'ouvre un serpentin de verre *sss'* soudé, enroulé autour de la chambre et qui se termine en *s'* par un tube vertical *tt*, recourbé plus loin à angle droit et destiné à éconduire l'acide sulfureux hors du laboratoire.

La chambre à combustion est munie de deux tubulures verticales à sa partie supérieure. L'une d'elles, plus étroite, OO, porte un tube recourbé à angle droit, *t't'*, qui amène

l'oxygène sec dans la chambre. Cet oxygène est débité par un gazomètre.

L'autre tubulure plus large, K, est munie d'un gros bouchon B, par lequel s'engage un large tube vertical T, fermé à sa partie supérieure par un autre bouchon plus petit, *b*.

Fig. 1.



C'est par ce tube T que l'on introduit le charbon en ignition, destiné à enflammer le soufre (*voir* plus loin).

Le soufre lui-même est placé dans un petit creuset de biscuit suspendu par un fil de platine, *f*.

Ce fil est fiché par sa partie supérieure dans le bouchon B. Il traverse deux rondelles de mica, *m*, *m*, destinées à protéger le bouchon contre la flamme.

J'ai employé aussi la même chambre à combustion en verre pour brûler l'oxyde de carbone et les carbures d'hydrogène, sauf à en modifier légèrement les dispositions, comme il sera dit plus loin. Elle me paraît offrir de grands avantages sur les chambres métalliques, employées par Dulong et par MM. Favre et Silbermann. Non-seulement elle est beaucoup plus légère : ce qui permet de la peser sur des balances à analyse ordinaire et ce qui rend très-petite l'intervention de la masse de cette chambre évaluée en eau. Mais, en outre, sa transparence permet de voir et de régler la combustion, ce qui n'est pas facile avec les chambres métalliques. La clôture de la chambre de verre est plus facile à obtenir, et sa forme peut être modifiée aisément, suivant les besoins de chaque expérience. D'ailleurs la construction d'une chambre nouvelle, appropriée à chaque cas particulier, est facile, peu coûteuse, et prompte à réaliser.

Enfin la chambre de verre peut être immergée entièrement, à l'exception des tubulures, sous le niveau de l'eau du calorimètre; tandis que les chambres métalliques les plus usitées offrent une surface extérieure considérable. J'ajouterai que la cause d'erreur qui résulte de cette circonstance est d'autant plus atténuée dans une chambre de verre, que le verre est moins conducteur que le métal.

Mais revenons à la combustion du soufre. Dans mes expériences, le soufre était du soufre octaédrique pur, ne laissant pas de cendres. On le pesait, avant l'expérience, dans un petit creuset de porcelaine, et on avait soin de le brûler jusqu'à la dernière trace. Cette précaution m'a paru indispensable, les combustions incomplètes fournissant des nombres peu réguliers.

Comme contrôle j'ai cherché à peser l'acide sulfureux produit, en le récoltant dans un tube de Liebig; mais cette adjonction rend la marche des combustions irrégulière. Après avoir vérifié, dans quelques essais, que le poids de

l'acide sulfureux concorde avec celui du soufre à $\frac{1}{100}$ près, je me suis borné à peser le soufre brûlé, l'acide sulfureux étant conduit par un tube hors du laboratoire.

L'inflammation du soufre était produite à l'aide d'un très-petit morceau de charbon de bois, pesant environ 2 milligrammes, que l'on enflammait et qu'on laissait tomber, par un large tube, aussitôt refermé, dans le creuset suspendu à l'intérieur de la chambre à combustion.

En réglant l'accès de l'oxygène, la combustion s'effectue très-bien. Elle durait dix à douze minutes dans mes essais; l'échauffement de l'eau du calorimètre se prolongeant ensuite pendant quatre à cinq minutes. Voici les nombres obtenus :

Poids du soufre brûlé.	Chaleur dégagée par 16 grammes de soufre $S + O^2 = SO^2$.
0,867 gr	+ 34,57
0,826	+ 34,54
0,901	+ 34,39
0,860	+ 34,70
Moyenne....	+ 34,55

Le nombre que j'ai adopté comme résultant de mes essais est plus faible que ceux de mes prédécesseurs; ce que j'attribue en partie à un procédé plus exact pour apprécier les corrections dues au refroidissement [1]. En effet ces corrections ont été exécutées à l'aide de données spéciales mesurées dans chaque essai, et non à l'aide de coefficients déterminés une fois pour toutes, comme on le faisait autrefois. Leur valeur s'est élevée de 4 à 5 centièmes seulement du chiffre total, dans mes mesures.

La différence entre mes données et celles de mes prédé-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 157, 158.

cesseurs me paraît aussi due en partie à une formation moindre d'acide sulfurique anhydre, formation que je n'ai cependant pas réussi plus qu'eux à éviter complétement; le nombre véritable doit donc être un peu inférieur à $+34,55$.

Le soufre insoluble (tiré de la fleur de soufre) donnera exactement le même nombre, sa transformation en soufre octaédrique, vers 18 degrés, ne produisant ni dégagement, ni absorption de chaleur d'après mes déterminations [1].

En adoptant cette valeur pour la réaction suivante :

(1) $S + O^2 = SO^2$ gaz dégage .... $+34,55$

on peut calculer la chaleur de formation de l'acide sulfurique et des sulfates. La formation thermique de l'acide sulfurique se conclut des données suivantes, que je regarde comme les plus exactes :

$S + O^2 = SO^2$ gaz	$+34,55$ [2]
SO^2 gaz + eau = SO^2 dissous	$+\ 3,85$ [3]
SO^2 diss. + Cl gaz + 2HO = SO^3, HO étendu.	$+36,95$ [4]
H + Cl = HCl étendu	$+39,3$ [5]
H + O = HO	$+34,5$ [6]

D'où je tire

SO^2 dissous + O + HO + eau = SO^3, HO étendu ...	$+32,15$
SO^2 gaz + O + HO + eau = SO^3, HO étendu	$+36,0$
$S + O^3$ + HO + eau = SO^3, HO étendu	$+70,5$

(1) *Voir* mes expériences, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 462.

(2) Berthelot.

(3) Favre et Thomsen.

(4) Thomsen.

(5) Thomsen.

(6) Moyenne des auteurs.

On a encore :

SO^3 + eau = SO^3,HO étendu........	+18,7 (1)
SO^3HO pur + eau = SO^3,HO étendu..	+ 8,5 (2)

D'où je tire :

(2)	$S + O^2 = SO^2$ anhydre dégage.......	+51,8
(3)	$SO^2 + O = SO^3$ anhydre...........	+17,2
(4)	$S + O^3 + HO = SO^3,HO$..........	+62,0
(5)	$S + O^4 + H = SO^4H$..............	+96,5

On a enfin, d'après diverses autres données que je supprime :

$S + O^4 + K = SO^4K$ solide........	+171,1
$S + O^4 + Na = SO^4Na$............	+163,2
$S + O^4 + Pb = SO^4Pb$............	+107,0
$S + O^4 + Zn = SO^4Zn$............	+116,7
$S + O^4 + Cu = SO^4Cu$............	+ 91,4

II. — *Oxyde de carbone.*

J'ai déterminé de nouveau la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, quantité importante et dont la valeur exacte laisse encore quelques doutes. En effet, voici les nombres obtenus par les divers auteurs, ces nombres étant rapportés à $C^2O^2 = 28^{gr}$, et à la réaction :

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4.$$

	Cal
D'après Dulong.........	73,75
Favre et Silbermann......	67,28
Grassi.................	66,02
Andrews...............	68,07
Thomsen...............	66,08

(1) Berthelot.

(2) Divers auteurs.

La moyenne générale des quatre premiers nombres, seule connue à l'époque de mes premières études, étant $69^{Cal},0$, j'avais cru pouvoir adopter cette valeur dans mes anciens calculs. En y joignant le nombre de M. Thomsen, cette moyenne tombe à $68^{Cal},20$.

Tous ces nombres sont sujets à une cause d'erreur assez sensible, parce que l'on n'avait pas réussi jusqu'à présent à brûler l'oxyde de carbone pur. Mais il avait toujours fallu le mélanger avec de l'hydrogène; ce qui complique à la fois les mesures de poids et les calculs calorimétriques, l'exactitude du nombre relatif à l'oxyde de carbone étant ainsi subordonnée à celui de l'hydrogène.

J'ai obtenu moi-même par voie indirecte, c'est-à-dire en changeant l'acide formique, d'une part en oxyde de carbone, et de l'autre en acide carbonique, la valeur 68,5 [1].

Il m'a paru utile de mesurer de nouveau la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. J'ai opéré avec la chambre à combustion décrite à la page 7, et modifiée conformément à la *fig.* 2 (p. 13), par l'introduction de deux tubes concentriques L et *l*, destinés à amener l'oxyde de carbone et l'oxygène à travers le bouchon. Ces tubes sont terminés à leur partie inférieure par une feuille de platine *p*, mince et enroulée.

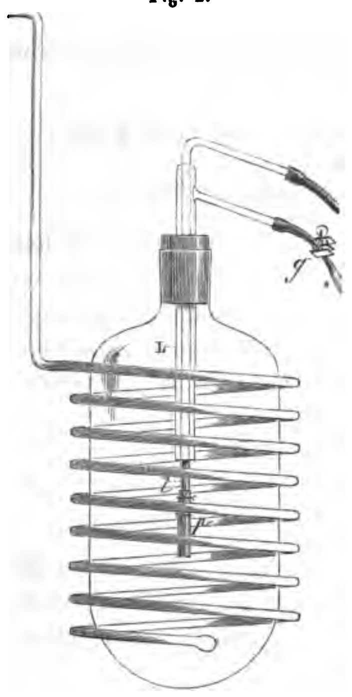
Je suis parvenu, avec l'aide dévouée de M. Ogier, à brûler ainsi l'oxyde de carbone pur dans l'oxygène. Il suffit de régler convenablement l'accès des deux gaz, à l'aide d'une petite pince posée en *g* sur le tube de caoutchouc qui amène l'oxyde de carbone. L'expérience est délicate et ne réussit pas toujours, l'oxyde de carbone s'éteignant parfois subitement.

Une première série de huit expériences, dans lesquelles

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 316.

l'oxyde de carbone brûlé a été pesé sous forme d'acide carbonique, ont donné comme valeur moyenne : + 68,22. Quelques-unes de ces expériences s'écartant un peu de la moyenne, on a répété les essais. Quatre nouvelles expériences conduites avec beaucoup de soin ont donné des


Fig. 2.



résultats concordant à 2 ou 3 millièmes près, et qui conduisent à exprimer la chaleur de combustion par la valeur

+ 68,12.

J'adopterai la valeur 68,17, ou plus simplement 68,2, comme moyenne définitive. En regardant comme exacte la chaleur de formation de l'acide carbonique donnée par

MM. Favre et Silbermann, soit

$$C^2(\text{diamant}) + O^4 = C^2O^4 \text{ dégage } + 94^{Cal},00,$$

la chaleur dégagée par l'union du carbone (diamant) et de l'oxygène dans la formation de l'oxyde de carbone devient :

$$C^2(\text{diamant}) + O^2 = C^2O^2(28^{gr}) \text{ dégage}: + 25^{Cal},8.$$

Avec le carbone amorphe, il faudrait accroître cette valeur de 3,0 ; soit

$$C^2(\text{amorphe}) + O^2 = C^2O^2 \text{ dégage}: + 28,8.$$

III. — *Éthylène.*

Deux combustions régulières de l'éthylène faites avec cet appareil, en pesant l'eau et l'acide carbonique et en tenant compte des traces non brûlées, suivant les procédés de MM. Favre et Silbermann, nous ont donné pour la chaleur de combustion de 28 grammes d'éthylène les nombres

	331,1
	337,9
Moyenne...	334,5

résultat concordant avec ceux de nos prédécesseurs. En effet, les nombres de Dulong, Favre et Silbermann, Andrews, Thomsen, oscillent entre 332,0 et 336,8, la moyenne étant 334,2.

IV. — *Acétylène.*

La combustion régulière de ce gaz est plus difficile à réaliser que celle de l'éthylène. Deux essais ont fourni, pour C^4H^2 = 26 grammes,

	312,0
	323,0
Moyenne...	317,5

M. Thomsen a obtenu des nombres variant de 308 à 315, en moyenne 311.

J'ai obtenu moi-même, en brûlant l'acétylène par voie humide : 321 (*voir* ce Recueil, 5[e] série, t. IX, p. 165).

Je ne reviendrai pas sur les conclusions que j'ai tirées de ce nombre, relativement au caractère endothermique de la synthèse de l'acétylène et à ses diverses transformations (*voir* le Mémoire cité, p. 171 à 174).

V. — *Benzine*, $C^{12}H^6$.

La chaleur de combustion de la benzine n'a jamais été déterminée. Nous avons trouvé dans une expérience, pour $C^{12}H^6 = 78$ grammes :

La chaleur de combustion égale à 776.

Mais cette quantité demande à être étudiée d'une manière plus approfondie. Nous y reviendrons.

VI. — *Acide bromhydrique.*

La chaleur de formation de l'acide bromhydrique a été déduite d'abord, par MM. Favre et Silbermann, de la chaleur dégagée lorsqu'on déplace le brome du bromure de potassium au moyen du chlore; ils ont donné le nombre suivant :

H + Br liquide + eau = HBr étendu dégage ... +28,4

M. Thomsen a trouvé exactement le même nombre, par la même méthode.

Ayant dissous le brome pur dans la potasse, puis réduit le produit par l'acide sulfureux, en présence d'un très-grand excès d'acide chlorhydrique, j'ai trouvé pour la chaleur de formation de l'acide bromhydrique un nombre sensiblement plus fort : + 29,8.

Quoique ce résultat soit obtenu par la réunion de

deux expériences successives, il conduit à supposer que la réaction du chlore sur le bromure de potassium pourrait donner lieu à quelque phénomène secondaire qui aurait passé inaperçu. En effet, dans une expérience d'ordre analytique telle que celle-ci, le brome n'est pas séparé directement et en nature, mais il demeure dissous; de sorte que le poids du brome libre n'est pas mesuré d'une manière immédiate et dans les conditions mêmes de la détermination calorimétrique. On le conclut d'une analyse ultérieure, pendant laquelle certaines transformations sont possibles.

J'ai cru préférable d'opérer par voie synthétique, c'est-à-dire sur le brome pur, pris sous un poids connu, et que l'on dissout en vase clos, c'est-à-dire dans une fiole calorimétrique, au moyen d'une solution étendue d'acide sulfureux. J'ai obtenu ainsi :

Poids du brome.	Chaleur dégagée par Br = 80gr.
13,752..........	+ 27,7 à 13°
3,675...........	+ 27,2 à 14°,6
5,653..........	+ 26,7 à 15°
Moyenne...	+ 27,2

Ce nombre répond à la réaction

SO^2 dissous + Br liquide + 2HO = SO^3, HO étendu + HBr étendu.

On en tire, d'après les chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique (au moyen des éléments) et de l'acide sulfurique (au moyen du chlore et de l'acide sulfureux) adoptées plus haut (p. 10) :

(1) H + Br liquide + eau = HBr dissous : dégage... +29,5;

nombre que je crois plus exact que les précédents, parce que l'état initial et l'état final sont mieux définis.

On en tire encore :

(2) H + Br gaz + eau = HI Br étendu, dégage : + 33,1,

nombre inférieur seulement de 6 unités à la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique dissous.

J'ai trouvé d'ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. IV, p. 477)

HBr gaz + eau = HBr étendu .... +20,0

d'où résulte

(3) H + Br liquide = HBr gaz ...... + 9,5
(4) H + Br solide = HBr gaz ...... + 9,4
(5) H + Br gaz = HBr gaz ...... +13,1

VI. — *Acide iodhydrique.*

MM. Favre et Silbermann ont déduit la chaleur de formation de l'acide iodhydrique de la chaleur dégagée lorsqu'on précipite l'iode de l'iodure de potassium par le chlore, soit

H + I solide + eau = HI étendu .... 15,0.

M. Thomsen a trouvé, d'après la même réaction : + 13,2.

J'ai contrôlé ces nombres par voie synthétique, en dissolvant l'iode dans l'acide sulfureux. J'opérais chaque fois sur $12^{gr},7$ d'iode. Dans mes essais,

SO^2 étendu + I solide + 2HO
= SO^3,HO étendu + HI étendu, a dégagé ...... +10,9

Ce nombre a été obtenu en opérant en présence d'un grand excès d'acide sulfureux.

En opérant avec un excès à peine sensible, j'ai trouvé + 11,2, nombre que je crois moins exact, la liqueur demeurant teintée en jaune. D'après le chiffre + 10,9, on a

(1) H + I solide + eau = HI étendu ..... +13,2,

c'est-à-dire le même nombre que M. Thomsen a obtenu par une réaction différente.

Cette concordance entre l'expérience synthétique et l'expérience analytique s'explique aisément pour l'iode, en remarquant que dans la dernière expérience cet élément ne demeure pas dissous et apte à des réactions secondaires comme le brome; mais qu'il se précipite en nature et presque en totalité.

On déduit encore de ce chiffre ([1])

(2) H + I gaz + eau + HI étendu...... +18,6;

nombre qui est à peu près la moitié d'une valeur intermédiaire entre les chaleurs de formation des acides chlorhydrique et bromhydrique dissous au moyen de leurs éléments gazeux. Enfin

(3) H + I solide = HI gaz.......... − 6,3

(4) H + I gaz = HI gaz.......... − 0,9

Les nombres qui expriment la formation thermique des trois hydracides au moyen de leurs éléments gazeux, c'est-à-dire

+22,0 (H + Cl gaz)
+13,1 (H + Br gaz)
− 0,9 (H + I gaz)

ne sont pas fort éloignés des rapports simples 0 : 1 : 2, que je rappelle en passant.

VII. — *Acide bromique.*

J'ai opéré sur du bromate de potasse très-pur, que j'avais préparé moi-même et analysé. Je l'ai réduit par l'acide

---

([1]) On admet ici que la vaporisation de l'iode (I = 127gr) à zéro absorbe − 5,4; valeur obtenue en ajoutant aux chaleurs de fusion et de vaporisation l'excès des chaleurs spécifiques liquide et solide sur la chaleur spécifique gazeuse depuis 0° jusqu'aux températures de fusion et de vaporisation.

sulfureux, en présence d'un très-grand excès d'acide chlorhydrique. J'ai trouvé :

$$(1)\quad \begin{cases} BrO^6K + \text{eau (50 parties) à } 11^\circ \text{ absorbe} \ldots & -9{,}85 \\ Br \text{ liquide} + O^5 + HO + \text{eau} & \\ \qquad = BrO^5, HO \text{ étendu absorbe} \ldots & -24{,}8 \end{cases}$$

M. Thomsen, en réduisant le même acide par le chlorure stanneux, a trouvé —21,8. Mais, en substituant, dans le calcul de ses expériences, le nombre + 38,5, qui me semble plus exact, au nombre + 38,0, qu'il a adopté pour la perchloruration du chlorure stanneux, on arrive également à — 24,8.

On tire de là

$$(2)\quad Br \text{ gaz} + O^5 + HO + \text{eau} = BrO^5, HO \text{ étendu.} \quad -21{,}2$$

nombre presque double de la chaleur absorbée dans la formation de l'acide chlorique (— 12,0).

On a encore, pour l'acide bromique (et les bromates dissous)

$$BrO^5, HO \text{ étendu} = HBr \text{ étendu} + O^6 \ldots\ldots \quad +15{,}5$$
$$BrO^6, K \text{ solide} = KBr + O^6 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +11{,}1$$

valeurs qui sont sensiblement les mêmes que pour l'acide chlorique dissous (+ 16,8) et pour le chlorate de potasse solide (+ 11,0).

VIII. — *Acide hypobromeux.*

Les hypobromites se forment aisément par la réaction du brome sur les solutions alcalines. J'ai trouvé, en présence d'un excès d'alcali,

NaO (1 éq. $= 3^{lit}$) + Br ($14^{gr},318$ et $3^{gr},365$) à 9°... +6,0
KO (1 éq. $= 4^{lit}$) + Br (15,801 et 5,734) à 11°... +5,95
BaO (1 éq. $= 6^{lit}$) + Br (12,096 et 12,339) à 13°... +5,7

En admettant que l'acide hypobromeux étendu dégage, en s'unissant aux bases, la même quantité de chaleur que

l'acide hypochloreux, soit + 9,5, je tire des chiffres précédents :

(1) Br liquide + O + eau = BrO étendu... — 6,7

(2) Br gaz + O + eau = BrO étendu... — 3,1;

le dernier nombre est le même sensiblement que pour la formation de l'acide hypochloreux [— 2,9 (¹)].

Avant de pousser plus loin ces comparaisons, il faut étudier la formation thermique des composés oxygénés de l'iode.

RECHERCHES SUR L'ACIDE IODIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Je vais exposer les résultats que j'ai obtenus en faisant agir l'iode sur la potasse, condition dans laquelle on observe les formations de l'acide hypo-iodeux et de l'acide iodique; j'examinerai ensuite la réaction de l'acide iodique sur l'eau et les alcalis; enfin je comparerai la formation thermique des sels oxygénés qui dérivent du chlore, du brome et de l'iode, en tâchant d'en déduire quelques données nouvelles pour la mécanique moléculaire.

2. Si l'on dissout l'iode dans la potasse étendue, à la température ordinaire, avec le concours de mon écraseur, deux effets thermiques se succèdent très-rapidement. Pendant la première minute, on observe un abaissement de température, qui s'élève jusqu'à — 0°,3, lorsqu'on dissout, par exemple, 31 grammes d'iode dans 500 centimètres cubes d'une solution renfermant $\frac{1}{2}$ équivalent de potasse

(¹) *Voir* ce Recueil, 5ᵉ série, t. V, p. 338

par litre. Ce phénomène initial répond à la dissolution de la plus grande portion de l'iode employé. Des effets de même signe ont lieu également avec des liqueurs deux fois et quatre fois aussi étendues.

Aussitôt ces effets produits, le thermomètre remonte, par suite d'une nouvelle réaction, qui se prolonge pendant quatre à cinq minutes, tandis que la totalité de l'iode entre en dissolution. La réaction complète peut être effectuée en rapports équivalents (sauf une trace d'iode libre ou de quelque autre composé, qui jaunit un peu la liqueur). A ce moment, la liqueur renferme de l'iodate et de l'iodure de potassium, conformément à la réaction connue.

$$3I^2 + 6KO \text{ étendue} = 5KI \text{ dissous} + IO^6K \text{ dissous.}$$

3. Le phénomène initial me paraît dû à la formation d'un hypo-iodite.

$$I^2 + 2KO \text{ étendue} = IO,KO \text{ étendu} + KI \text{ étendu};$$

mais ce corps n'a qu'une existence momentanée, et il se change aussitôt en iodate, à la température ordinaire.

On sait que la même réaction ne se produit très-rapidement que vers 100 degrés avec les hypochlorites.

L'hypobromite avec excès d'alcali résiste bien plus longtemps, même à 100 degrés, comme je l'ai vérifié.

4. Cette inégale stabilité des trois sels est explicable par la progression inverse des stabilités des chlorate, bromate, iodate, ainsi qu'on le verra tout à l'heure. L'acide hypochloreux libre, au contraire, est le plus stable de tous, car on peut le déplacer à froid par l'acide carbonique, et même par l'acide acétique; tandis que l'un ou l'autre de ces derniers acides, mis en présence des hypobromites, en sépare aussitôt du brome, comme Balard l'avait observé dès l'origine. Ce brome est mêlé probablement de quelque autre composé, ainsi que je l'ai reconnu, d'après la mesure de la chaleur dégagée dans les deux cas.

5. Je ferai observer encore ici que la formation des hypobromites ne suffit pas pour expliquer la réaction du brome sur les alcalis. En effet, celle-ci va beaucoup plus loin que celle du chlore : ainsi l'eau de baryte dissout à froid près de 2 équivalents de brome. Jusqu'à $1\frac{1}{2}$ Br pour $BaO = 76^{gr},5$, la liqueur est à peine teintée; elle n'offre pas l'odeur du brome proprement dite. La chaleur dégagée, à ce moment, soit $+5^{Cal},4$, ne diffère guère de la chaleur dégagée par la réaction d'un seul équivalent de brome $(+5,7)$. Il y a donc là quelque chose à éclaircir.

6. Mais revenons à la formation de l'hypo-iodite. Quand on ajoute l'iode à la potasse étendue par fractions successives, en deux fois ou en trois fois par exemple, chaque addition donne lieu à la même succession de phénomènes, c'est-à-dire à un abaissement de température, suivi aussitôt d'un réchauffement; ce qui montre que l'effet est bien caractéristique de la réaction elle-même, et indépendant des fractions d'iode et de potasse déjà combinées.

Ces effets singuliers, que le thermomètre seul peut nous révéler, demandent à être précisés par des chiffres :

$I + KO\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 14° :

	Cal
Premier effet : absorption.................	$-\ 0,58$
Deuxième effet : dégagement..............	$+\ 0,65$
Effet total...	$+\ 0,07$

$I + KO\,(1^{éq} = 4^{lit})$, à 15° :

On ajoute la moitié de l'iode : premier effet...	$-\ 0,38$
» » deuxième effet.	$+\ 0,30$
Effet total...	$-\ 0,08$
On ajoute le surplus de l'iode : premier effet...	$-\ 0,19$
» » deuxième effet.	$+\ 0,17$
Effet total...	$-\ 0,02$
La chaleur totale des deux effets réunis.....	$-\ 0,10$

$I + KO(1^{éq} = 8^{lit})$, à 15° :

Premier effet	— 1,27
Deuxième effet	+ 1,18
Effet total...	— 0,09

7. Observons ici que le premier effet thermique, c'est-à-dire le refroidissement, ne fournit pas une mesure précise de la chaleur absorbée dans la réaction correspondante (formation de l'hypo-iodite), mais seulement une limite supérieure; attendu que le réchauffement succède trop rapidement.

Ce premier effet suffit cependant pour établir *l'existence d'une réaction chimique directe, accomplie avec absorption de chaleur;* phénomène assez rare en Chimie. Cette absorption surpasse — 2,5 pour la réaction :

$$I^2 + 2\,KO \text{ étendue } (1^{lit} = 8^{éq}) = IO, KO \text{ dissous} + KI \text{ étendu.}$$

8. La même remarque s'applique à la réaction totale (formation de l'iodate), dont la valeur thermique est au contraire mesurée avec beaucoup d'exactitude. La formation de l'iodate, au moyen de l'iode et de la potasse, répond à une absorption de chaleur, quand elle a lieu dans des liqueurs étendues, telles que 1 équivalent d'alcali soit dissous dans 4 et 8 litres de liqueur, vers 15 degrés.

A première vue, on serait porté à attribuer cette absorption au travail nécessaire pour amener l'iode solide dans l'état de dissolution. Sans contester d'une manière générale la réalité de cette interprétation, observons cependant que la dissolution de l'iode dans l'acide iodhydrique ou dans l'iodure de potassium répond à un phénomène thermique nul, d'après les expériences concordantes de M. Raoult et de M. Thomsen.

9. Ce n'est pas seulement l'état dissous de l'iode qu'il convient d'invoquer ici, mais aussi celui des autres corps qui concourent à la réaction, tels que la potasse, l'iodure

de potassium et l'iodate de potasse. Soit la réaction entre corps dissous :

$$6I\,(\text{solide ou dissous}) + 6KO\,(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}\text{ ou }8^{\text{lit}})$$
$$= 5KI\text{ dissous} + IO^6K\text{ dissous}.$$

Elle absorbe, d'après ce qui précède : — $0^{\text{Cal}},6$.

Au contraire, si l'iodure et l'iodate étaient produits à l'état de cristaux, la réaction dégagerait + 31,6.

Si l'on rapportait la réaction à l'hydrate de potasse solide : KO, HO, le dégagement de chaleur serait porté à + $106^{\text{Cal}},5$. A la vérité, l'hydrate de potasse KO, HO ne saurait être supposé exister dans cet état, au sein des liqueurs. Mais, en le supposant sous la forme de l'hydrate cristallisé : KO, HO + $2H^2O^2$, la réaction dégage encore + $31^{\text{Cal}},4$.

La réaction véritable est donc exothermique, mais à la condition d'écarter l'influence du dissolvant, en rapportant les phénomènes à l'état solide, comme je propose de le faire depuis quelques années (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 74).

10. On passe de là à l'acide iodique anhydre, à l'acide monohydraté et à l'iodate de potasse solide, à l'aide des données que voici :

1° *Iodate de potasse dissous.*

$IO^6H\,(1^{\text{éq}}=1^{\text{lit}})+KO\,(1^{\text{éq}}=1^{\text{lit}})=IO^6K$ dissous, à 13°.	+14,30
$IO^6H\,(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}})+KO\,(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}})=IO^6K$ dissous......	+14,25

Ces nombres surpassent d'une petite quantité la chaleur de neutralisation de l'acide azotique par la potasse; excès que j'ai vérifié par la méthode des doubles décompositions réciproques, c'est-à-dire en traitant tour à tour l'iodate de potasse dissous par l'acide azotique étendu, et l'azotate de potasse par l'acide iodique, en présence des mêmes quantités d'eau.

2° Dissolution de l'acide iodique hydraté.

IO^6H cristallisé (1 partie + 45 parties d'eau) à 12°... —2,67

M. Ditte a trouvé — 2,24; M. Thomsen — 2,17, à une température un peu différente.

3° Dissolution de l'acide iodique.

$IO^6H\,(1^{éq} = 1^{lit})$	+ son volume d'eau à 13°	....	—0,30
$IO^6H\,(1^{éq} = 2^{lit})$	Id.	....	—0,08
$IO^6H\,(1^{éq} = 4^{lit})$	Id.	....	—0,0

4° Dissolution de l'acide iodique anhydre.

IO^5 pur et vérifié (1 partie + 45 parties d'eau) à 12°... —0,81

M. Ditte a trouvé —0,95; M. Thomsen —0,89; à une température un peu différente.

5° Dissolution de l'acide iodique semihydraté.

IO^6H, IO^5, composé bien défini (1 p. + 45 p. d'eau à 12°). —2,86

6° Les trois dissolutions formées par l'acide anhydre, monohydraté et semihydraté, renferment l'acide dans le même état moléculaire. En effet, traitées aussitôt après leur accomplissement par la potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$), elles ont dégagé la même quantité de chaleur :

Pour IO^5........................	+14,28
Pour IO^6H........................	+14,31
Pour $\frac{1}{2}(IO^6H, IO^5)$................	+14,35

7° Dissolution des iodates de potasse.

IO^6K cristallisé (1 partie + 40 parties d'eau) à 12°..		— 6,05
$IO^6K\,(1^{éq} = 2^{lit})$ + son volume d'eau à 13°........		— 0,36
$IO^6K\,(1^{éq} = 4^{lit})$ Id.	....	— 0,0
IO^6K, IO^6H cristallisé (1 partie + 40 parties d'eau)..		—11,8

11. *Formation de l'acide.* — De ces données on tire

I solide + O^5 + eau = IO^5HO étendu.. +22,6

Ce chiffre, obtenu par voie synthétique, concorde avec

la valeur + 21,5 trouvée par M. Thomsen, à l'aide de procédés analytiques; on a encore :

I solide + O^5 = IO^5 anhydre.....	+23,4
I gaz + O^5 = IO^5 solide.........	+18,0

I solide + O^6 + H + eau = IO^6H dissous..	+57,1
I solide + O^6 + H = IO^6H cristallisé.....	+59,8
IO^5 solide + HO solide — IO^6H cristallisé..	+ 1,13

Il résulte de ce dernier nombre que l'hydratation de l'acide iodique ne dégage pas plus de chaleur que celle des hydrates salins.

On a enfin :

IO^5 solide + IO^6H solide = IO^6H, IO^5.	+ 0,62
IO^6H dissous = HI dissous + O^6.....	—43,9

12. *Sels :*

IO^6H cristall. + KHO^2 sol. = IO^6K cristall. + H^2O^2 sol..	+31,5

La formation de l'iodate de potasse solide, définie par le chiffre ci-dessus, dégage beaucoup moins de chaleur que celle des sulfate et azotate; elle surpasse au contraire notablement celle des sels organiques monobasiques; mais elle est comparable à celle des sels des acides organiques les plus puissants, tels que les oxalates.

En effet, j'ai trouvé, toutes choses égales d'ailleurs, c'est-à-dire l'acide hydraté, la base hydratée, enfin le sel et l'eau étant tous supposés solides :

Azotate, AzO^6K.........	+41,2
Sulfate, SO^4K...........	+40,7
Iodate, IO^6K...........	+31,5
Oxalate, $C^4K^2O^8$.........	+29,4
Formiate, C^2HKO^4.......	+25,5
Acétate, $C^4H^3KO^4$.......	+21,9
Benzoate, $C^{14}H^5KO^4$......	+22,5

Soit encore l'iodate acide :

IO^6K cristallisé + IO^6H solide = IO^6K, IO^6H solide... +3,1

valeur de l'ordre de celles des sels doubles ordinaires.

On a enfin, depuis les éléments :

I solide + O^6 + K = IO^6K solide....	+123,9
Avec I gazeux....................	+129,3
IO^6K solide = KI solide + O^6.......	− 44,1
IO^6K dissous = KI dissous + O^6.....	− 43,4

13. La chaleur dégagée par la formation de l'iodate de potasse solide depuis les éléments (+129,3) surpasse celle du bromate et du chlorate solides. J'ai trouvé, en effet :

Cl + O^6 + K = ClO^6K dégage...	+ 94,6
Br gaz + O^6 + K = BrO^6K.....	+ 87,6
I gaz + O^6 + K = IO^6K.......	+129,3

On sait que la stabilité relative des trois sels va croissant, du bromate au chlorate et à l'iodate.

C'est ce qui ressort plus nettement de la comparaison des chaleurs mises en jeu, lorsque les trois sels solides se décomposent, avec mise en liberté d'oxygène :

ClO^6K = KCl + O^6, dégage... ...	+11,0
BrO^6K = KBr + O^6, dégage.......	+11,1
IO^6K = KI + O^6, absorbe......	−44,1

Non-seulement la décomposition de l'iodate est plus difficile, à cause de son caractère endothermique; mais elle est accompagnée de phénomènes de dissociation, l'iodure de potassium sec absorbant l'oxygène libre. J'ai déjà insisté sur cette question, qui est fort importante (ce Recueil, 5ᵉ série, t. XII, p. 313).

14. Pour achever la comparaison, il conviendrait de l'étendre aux trois acides les moins oxygénés, savoir : acides hypochloreux, hypobromeux, hypo-iodeux. Malheu-

reusement, les données relatives au dernier corps sont fort imparfaites, la chaleur observée dans la formation de l'hypo-iodite étant une limite inférieure plutôt qu'un nombre absolu. J'ai trouvé d'ailleurs (*voir* plus haut) :

I^2 sol. + 2KO étend. = IO, KO diss. + KI diss....		$-2.5-\alpha$
I sol. + O gaz + eau = IO étendu....	x	$x+y=+5-\alpha$
IO étendu + KO étendue..........	y	

Si l'on admet que l'union de l'acide hypo-iodeux avec la potasse dégage la même quantité de chaleur que celle de l'acide hypochloreux, soit $y=+9,5$, on aura

$$x=-4,5-\alpha,$$

c'est-à-dire

I solide + O + eau = IO ét. absorbe..... $-4,5-\alpha$

Cette quantité est négative, de même que la chaleur de formation des acides hypochloreux (— 2,9) et hypobromeux (— 6,7).

Les acides chlorique (— 12,0), bromique (— 24,8) et iodique (+ 22,6) s'écartent bien davantage les uns des autres.

15. Comparons les trois réactions principales dont les systèmes formés par un corps halogène et un alcali sont susceptibles.

1° $3Cl^2$ gaz + 6KO étendue

= 3(ClO, KO) dissous + 3KCl dissous.	+ 76,2
ClO^5, KO dissous + 5KCl dissous...	+ 94,2
6KCl dissous + O^6...............	+111,0

Le dégagement de chaleur et la stabilité vont croissant de l'hypochlorite au chlorate et à l'oxygène libre.

2° $3Br^2$ gaz + 6KO étendue

= 3(BrO, KO) dissous + 3KBr dissous.	+57,6
BrO^5, KO dissous + 5KBr dissous...	+54,0
6KBr dissous + O^6................	+74,4

La formation de l'hypobromite dégage une quantité de chaleur un peu plus grande que le bromate ; ce qui explique la stabilité relative du premier composé. Mais la formation du bromure et de l'oxygène demeure toujours la réaction qui dégage le plus de chaleur. On sait d'ailleurs que la potasse concentrée peut donner de l'oxygène, en agissant sur le brome libre.

3° $3I^2$ gaz + 6KO étendue
= 3(IO, KO) dissous + 3KI dissous.. +24,9—3α
IO^5, KO dissous + 5KI dissous.... +31,8
6KI dissous + O^6............... —12,3

Ici la formation de l'iodate l'emporte sur toutes les autres ; le dégagement de l'oxygène libre entraînerait même une absorption de chaleur, contrairement à ce qui arrive pour le chlorate et le bromate. Aussi ce dégagement n'a-t-il pas lieu à la température ordinaire ; mais il s'effectue seulement avec le concours d'une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement.

On voit que les principales circonstances chimiques de la formation des combinaisons entre l'oxygène et les corps halogènes sont d'accord avec les données thermiques.

MÉTHODE CHIMIQUE POUR LA PURIFICATION DES EAUX GRASSES DES CONDENSEURS A SURFACES,

PARTICULIÈREMENT A BORD DES NAVIRES A VAPEUR ;

PAR M. HÉTET,
Professeur de Chimie à Brest.

Dans les nouvelles machines marines, la condensation de la vapeur se fait par contact, à l'aide de condenseurs à surfaces, et non plus, comme autrefois, par injection.

Les avantages attendus de cette modification, qui em-

ployait de l'eau distillée chaude à l'alimentation, étaient : 1° la suppression des dépôts salins ou calcaires et, par suite, l'absence des coups de feu si dangereux qu'ils produisent ; 2° l'inutilité des extractions, la salure ne pouvant augmenter dans les chaudières ; 3° enfin l'économie notable du charbon.

Mais on s'aperçut bientôt que des inconvénients plus graves avaient pris la place des anciens : des dépôts de matière grasse, très-chargés de fer enlevé aux chaudières, se formaient et s'accolaient aux tôles avec une très-forte adhérence. Les surfaces de chauffe ainsi recouvertes n'étaient plus mouillées et des coups de feu pouvaient se produire (comme sur le cuirassé *le Lagallissonnière*).

Les mêmes effets se sont produits en France, en Angleterre, en Amérique, partout où l'on emploie les nouvelles machines à condensation par contact, et toutes les nations maritimes recherchent le moyen de conjurer une situation si menaçante pour la durée et la résistance immédiate des appareils à vapeur.

En outre, la vapeur fournie par une chaudière chargée de corps gras s'en trouve imprégnée et ne peut donner par condensation qu'une eau grasse impotable. De là l'impossibilité de faire ainsi à bord de l'eau distillée pour boisson, et l'hygiène des équipages se trouvait compromise sur un point important.

Il y avait donc là deux questions très-importantes que j'étais appelé à étudier par la nature de mon service comme chimiste de la Marine, mais elles étaient tellement connexes qu'elles constituaient un double problème pouvant être résolu simultanément par le même procédé.

Voyons d'abord comment les eaux condensées pour l'alimentation sont chargées d'acides gras qui rongent les tôles et forment des savons ferrugineux, très-lourds et très-adhérents.

La vapeur, en passant dans les tiroirs et dans les cylin-

dres, réagit sur l'huile de graissage et la décompose en grande partie en acides gras et en glycérine; ces produits sont entraînés au condenseur, où ils se rassemblent dans l'eau de condensation, qui en devient laiteuse.

Cette émulsion d'huiles et d'acides gras (acide oléique principalement) est lancée dans les chaudières, où s'accumulent de plus en plus les corps gras acides qui se combinent au fer des surfaces pour former des savons très-basiques et mélangés d'oxydes de fer en proportion variable.

Nos expériences et nos analyses ont permis de constater que les $\frac{4}{5}$ de l'huile de graissage se trouvent décomposés dans la vapeur en acide gras et glycérine; l'autre cinquième, restant à l'état d'huile, est entraîné également par l'eau d'alimentation.

Un grand nombre de dépôts de chaudières m'ont été remis et j'ai pu constater l'énorme proportion de fer enlevé par les graisses acidifiées dans les organes de la machine.

En février 1875, le commandant du *Champlain*, croiseur de deuxième classe, dont la machine est d'environ 500 chevaux nominaux (2000 chevaux-vapeur), m'écrivait ce qui suit :

« J'ai l'honneur d'adresser à M. Hétet des échantillons des dépôts recueillis dans une des chaudières du bâtiment.

» Il semble que les matières grasses ramenées du condenseur à surface aux chaudières par l'alimentation, ainsi qu'une certaine quantité d'huile répandue avant la chauffe sur la surface du niveau d'eau [1] (pour empêcher les entraînements d'eau aux cylindres), il semble que ces matières grasses aient un peu attaqué les tôles. La chaudière dans laquelle ces dépôts ont été recueillis a seulement cent trente et une heures de chauffe. »

---

[1] C'est une très-mauvaise pratique que d'introduire ainsi de l'huile dans les chaudières.

Un kilogramme de ce dépôt contenait :

Matières grasses	410	
Oxyde de fer	565	ou 395 de fer métal,
Sels divers (de l'eau de mer)	25	
	1000	

On nettoya la chaudière et l'on trouva 210 kilogrammes de ce dépôt peu homogène, mais qui renfermait au moins 83 kilogrammes de fer (enlevés à la chaudière).

En me remerciant de mon analyse, le commandant du *Champlain* exprimait l'opinion que, « d'après la proportion d'oxyde de fer trouvée après cent trente et une heures de chauffe, la chaudière devant être changée lorsqu'elle est à demi usée, ne durerait pas *cinq ans* à cent jours de chauffe par année, ce qui est la base ordinairement adoptée. Jusqu'ici la chaudière marine ne devait atteindre la demi-usure qu'au bout de dix ans ».

Je continuai le titrage du fer dans les dépôts des autres chaudières du même bâtiment, et voici quelques chiffres très-frappants :

1° *Face verticale des lames d'eau.*

Matière grasse	200
Oxyde de fer	775

2° *Dessus de ciels de foyers.*

Matière grasse	190
Oxyde de fer	785

3° *Fonds des chaudières.*

Bâbord avant	Matière grasse	400
	Oxyde de fer	575
Tribord avant	Matière grasse	350
	Oxyde de fer	625
Tribord arrière	Matière grasse	370
	Oxyde de fer	605

En résumé, après une période d'environ cinq jours de chauffe, les chaudières de ce bâtiment avaient, au nettoyage, donné environ 1000 kilogrammes de dépôts contenant 500 kilogrammes de fer pris aux tôles de ses chaudières. Il est vrai que la quantité d'huile de graissage avait été plus forte qu'en cours ordinaire de campagne ; mais le même effet fâcheux s'est produit sur tous les bâtiments à vapeur munis de condenseurs à surface, dont les inconvénients sont aujourd'hui bien connus partout. Tout récemment l'Amirauté anglaise a ordonné une enquête sur les causes de la détérioration rapide des chaudières de plusieurs navires pourvus de condenseurs à surface.

Puisque ce sont les acides gras qui détruisent les chaudières, le remède au mal consistait à obtenir, d'une manière sûre, pratique et peu coûteuse, la neutralisation de ces acides gras et la saponification de l'huile, afin de ne laisser arriver aux bouilleurs ni acides gras, ni matières grasses, capables de les attaquer, de les ronger.

Pour atteindre ce but, il fallait les engager dans une combinaison tout à fait inoffensive pour les surfaces de chauffe et indécomposable elle-même par le fer et le cuivre, en outre non susceptible d'adhérer aux tôles; enfin en retenir au dehors le plus possible.

La chaux permettait de satisfaire à ces conditions, mais il fallait l'employer sous une forme appropriée aux circonstances. Le seul moyen pratique était l'usage d'une dissolution aqueuse de chaux, pouvant aller chercher et atteindre, pour s'y combiner en savon *insoluble,* les corps gras divisés à l'infini dans une quantité énorme d'eau de condensation, par exemple 1 *kilogramme d'huile pour* 10000 *litres d'eau condensée au moins.*

C'était là la grande difficulté du problème, et elle a été vaincue par la solution très-diluée elle-même d'oxyde calcique. Lorsque l'eau de chaux arrive se mélanger à l'eau grasse d'alimentation, il se produit deux choses; l'acide

libre (acide oléique) forme l'oléate de chaux en particules très-fines, facilement entraînées aux chaudières par le courant. Là ce savon léger et spongieux se granule par l'ébullition en flottant dans le liquide, pour se déposer seulement à la cessation des feux, sous forme de sable oolithique. Comme ce savon calcaire n'est point adhérent, on l'enlève avec rapidité et facilement.

Quant à l'huile non décomposée par la vapeur, le $\frac{1}{5}$, ai-je dit, de l'huile de graissage, elle est empâtée par l'eau de chaux et forme un magma butyreux qui reste dans la caisse où se fait la réaction, de sorte que cette partie d'huile ne retourne jamais aux chaudières.

Le principe de la méthode consiste donc à combiner de la chaux aux matières grasses entraînées dans l'eau de condensation, soit les acides gras, soit les graisses elles-mêmes; en outre à effectuer les combinaisons et à les compléter avant l'arrivée aux chaudières de l'eau d'alimentation.

Application de la matière aux machines soit fixes, soit marines.

Le réactif chimique, l'*eau de chaux*, s'obtient d'une manière continue en faisant agir sur de la chaux éteinte en poudre tamisée (telle qu'on l'emploie pour la peinture) un courant d'eau dérivé du courant même d'alimentation, après qu'il a subi la réaction qui neutralise les acides gras. De cette manière, on n'introduit aucune eau additionnelle dans la circulation générale.

Cette solution de chaux est obtenue dans un petit appareil, récipient cylindrique au fond duquel on fait arriver, par un entonnoir dont la douille est suffisamment prolongée, la chaux et l'eau qui doit la dissoudre.

L'eau saturée d'oxyde calcique gagne bientôt la partie supérieure du récipient, tandis que l'excès de chaux reste à la partie inférieure en raison de sa densité.

C'est à la partie supérieure de cet appareil très-simple que l'on puise l'eau de chaux, pour l'injecter dans l'eau d'alimentation à dégraisser. Dans le cas où la machine n'exige qu'un très-faible graissage, on puise l'eau de chaux avec un vase de capacité déterminée et on l'introduit dans le courant d'eau grasse d'alimentation, à l'aide d'un vase à double robinet muni d'un tube de niveau et en opérant de manière que l'écoulement soit à peu près continu ([1]).

Si la machine comporte un fort graissage, la proportion d'eau de chaux étant très-élevée, il est utile et même presque indispensable de recourir à une fabrication courante et mécanique de l'eau de chaux, au moyen d'une installation que je vais décrire sommairement.

Réglage du débit de l'eau de chaux.

La proportion de chaux n'a de rapport obligé qu'avec l'huile de graissage; théoriquement il faut $\frac{1}{8}$ de chaux hydratée du poids des corps gras; mais en pratique on double cette quantité, proportion beaucoup trop forte, mais qui assure dans tous les cas la complète préservation des chaudières. (La chaux coûte si peu qu'il n'y a pas d'économie à faire.)

On aura, P étant le poids d'huile en kilogrammes par heure, $\frac{P}{4}$ pour la chaux à verser dans l'entonnoir du récipient où se fabrique la solution; il convient de verser la chaux tous les quarts d'heure, comme on graisse dans la vapeur d'une manière régulière.

Pour mesurer facilement la chaux, on se sert de petites mesures de 25, 50, 100 grammes.

La quantité de chaux $\frac{P}{4}$ doit se trouver en dissolution et

([1]) Voir *Revue maritime*, avril 1876.

il faut débiter un nombre de litres d'eau de chaux qui la contienne; vu la faible solubilité de l'oxyde calcique, on compte sur 1 gramme au plus de chaux par litre; en conséquence, le débit en litres par heure sera 250 parties, pour 1 kilogramme d'huile = 250 litres, qui iront se mélanger à 10000 litres d'eau grasse au moins.

Dans les grandes machines, pour régler exactement et automatiquement ce débit d'eau de chaux et son mélange à l'eau grasse d'alimentation, on a installé un système de deux petites pompes, actionnées par la machine. L'une fabrique l'eau de chaux à l'aide du récipient indiqué, et l'autre puise la solution calcique pour la lancer dans le tuyau de décharge, dontl a partie inférieure, élargie, forme caisse à réaction ([1]).

Le mélange parfait des deux liquides se fait là, à l'aide du mouvement de l'eau déterminé par les pompes alimentaires; l'oléate calcique est entraîné aux chaudières, mais l'huile empâtée reste dans la caisse et l'on s'en débarrasse à l'aide d'un robinet inférieur de décharge.

Approvisionnement de chaux. — Chaque navire peut emporter la chaux nécessaire à une longue campagne; pour une machine de 500 chevaux, 2 tonneaux de chaux correspondent à 4000 heures de marche à grande allure. Ce n'est ni encombrant ni coûteux.

Dépôt d'oléate de chaux des chaudières. — On pourrait peut-être se préoccuper du savon calcaire qui au bout d'un certain temps doit s'accumuler; il est facile d'en apprécier le poids, sachant que, par kilogramme d'huile de graissage, il peut se former 820 grammes de savon de chaux. On a reconnu qu'on peut sans inconvénient les laisser jusqu'à la proportion de 15 kilogrammes par mètre

---

([1]) Ce système de pompes, pour les grands navires, a été établi par un savant ingénieur de la marine, M. Risbec, chargé de diriger les expériences et d'appliquer la méthode chimique de M. Hétet.

cube d'eau contenue dans la chaudière, ce qui correspond à un grand nombre de jours; les nettoyages ne sont donc pas à faire plus fréquemment qu'à l'ordinaire, et ils se font plus facilement et plus rapidement, puisque la matière déposée est granuleuse et sans aucune adhérence.

Fabrication d'eau distillée pour boisson. — La règle est de faire à bord de l'eau potable par condensation de la vapeur des chaudières dans des réfrigérants spéciaux, puis de filtrer cette eau sur du noir animal. Mais, depuis l'usage des condenseurs à surface, les vapeurs entraînant des acides gras, on avait vu les réfrigérants s'engorger de graisse, et ils ne donnaient plus qu'une eau détestable, qu'on ne pouvait faire servir, ni comme boisson, ni même au lavage. Il fallait recourir à des chaudières spéciales, soit cuisines distillatoires, soit bouilleurs à double vaporisation, nouvelle dépense et nouvel encombrement.

Depuis que les corps gras sont fixés à l'état de savon calcaire et qu'il n'y a plus de graisse libre dans les chaudières, la vapeur ne peut plus entraîner de corps gras volatils et donne par condensation dans le réfrigérant réglementaire une eau qui, après son passage dans la caisse au noir animal en grains, est parfaitement limpide, sans odeur ni saveur et fort agréable à boire.

J'ajouterai que les eaux grasses de toutes provenances purifiées par l'eau de chaux et méthodiquement peuvent, après filtration sur le noir animal, être propres à tous les usages économiques. J'en ai fait la preuve avec les eaux les plus grasses, provenant du lavage de vaisselle des cuisines du grand hôpital de Brest.

Conséquences de la méthode.

Les expériences nombreuses faites à Brest, sur le croiseur *le Dupetit-Thouars,* ont donné les résultats les plus parfaits, qui ont été consignés dans les rapports des com-

missions d'épreuves, puis dans un rapport spécial de M. de la Poix de Fréminville, professeur à l'École Centrale, ex-directeur du Génie maritime.

Voici les conclusions de ce dernier rapport adressé au Préfet maritime du 2e arrondissement :

« Brest, le 14 novembre 1876.

» Monsieur le Vice-Amiral,

» Vous m'avez fait l'honneur de me demander mon opinion sur les résultats obtenus à bord du *Dupetit-Thouars,* à la suite de l'application du procédé de M. Hétet, pour le dégraissage des eaux d'alimentation.

» Ces résultats appartiennent à deux ordres de faits distincts :

» 1° Permettre d'employer l'eau provenant des condenseurs à surface à la distillation et, par suite, à former l'approvisionnement d'eau potable;

» 2° Prévenir les détériorations rapides des chaudières, constatées depuis longtemps, lorsque celles-ci sont alimentées par des eaux chargées de matières grasses.

» La possibilité de rendre potable, par distillation, les eaux provenant des condenseurs à surface présente un intérêt considérable, puisqu'elle dispenserait des chaudières spéciales employées uniquement à faire de l'eau douce.

» Par le procédé Hétet, les eaux, ayant été préalablement dépouillées de graisses libres, le sont également d'oléate de chaux qui a donné lieu à des dépôts retenus à l'intérieur de la chaudière.

» Après avoir établi les filtres dans des conditions meilleures, l'eau est arrivée parfaitement limpide, et, après l'avoir dégustée à plusieurs reprises, il m'a été impossible d'y découvrir aucune saveur sensible.

» Sous ce rapport, le problème de dégraissage de l'eau des condenseurs à surface semble donc avoir reçu une solu-

tion qui serait complète si elle avait la sanction d'une expérience prolongée, faite au cours de campagne dans les conditions ordinaires du service.

» En ce qui concerne la protection des chaudières, ce qui est de beaucoup le point le plus important de la question, *les résultats obtenus paraissent au moins aussi complets que pour la distillation.* Les acides gras sont saponifiés par l'eau de chaux et donnent lieu à des précipités solides qui, par leur nature et la manière dont ils se déposent, se sont montrés d'une innocuité parfaite à l'égard, soit des surfaces métalliques, soit des chaudières elles-mêmes. Mais, de même que pour la distillation, il importe que les bons résultats constatés aux essais soient confirmés en cours de navigation.

» Signé : DE FRÉMINVILLE. »

De son côté, le Préfet maritime, en transmettant tous les rapports au Ministre de la Marine, faisait ressortir la valeur du procédé Hétet, au double point de vue de l'économie et de l'hygiène.

Depuis le commencement de 1877, le *Dupetit-Thouars* a été armé, et l'expérience en cours de navigation est faite : elle a confirmé les excellents résultats des essais, tant au point de vue de la potabilité de l'eau que pour la préservation des chaudières, qui n'ont subi aucune altération provenant des eaux d'alimentation.

Un autre navire de l'état, le cuirassé *le Colbert*, de l'escadre du nord, est également muni d'un système à dégraisser par l'eau de chaux et les résultats ont été trouvés très-satisfaisants.

En présence de tous ces faits, on peut dire que le problème est résolu. Les chaudières sont conservées et dureront plus longtemps qu'avec les anciennes machines alimentées par les eaux salées ou calcaires ; les condenseurs ont retrouvé tous les avantages qu'on en espérait et

qui sont si considérables ; il n'y a plus à craindre ni dépôts salins, ni dépôts gras dans les chaudières ; il n'y a donc pas de coups de feu à redouter ; plus d'extraction nécessaire ; on réalisera l'économie de charbon prévue.

Mais les avantages ne s'arrêtent pas là : puisque les chaudières devaient durer dix ans et qu'elles étaient usées en quatre ou cinq ans par les corps gras des condenseurs à surface, le système a donc pour effet d'économiser une chaudière sur deux, ce qui se traduit par des sommes considérables dépensées en pure perte aujourd'hui et que fera gagner la méthode de neutralisation par l'eau de chaux. Enfin le mauvais état des chaudières a encore pour conséquence très-fâcheuse le chômage des machines et des navires qui les portent ; avec des chaudières intactes, les vaisseaux de guerre, par exemple, seront toujours prêts à marcher, pour défendre l'honneur et les intérêts du pays.

Nota. — On avait pensé à employer la soude pour former des savons solubles ; ce moyen, qui paraît bon théoriquement, n'est pas pratique.

La soude coûte quarante fois autant que la chaux ; il est impossible de séparer ainsi les huiles non décomposées par la vapeur.

Le savon soluble qui se concentre dans la chaudière se brûle au contact des surfaces chauffées et détermine quelques altérations ; pour éviter ce fâcheux effet, il faut faire des extractions fréquentes, et alors toute l'économie des condenseurs à surface se trouve changée, on en perd les principaux avantages.

La vapeur provenant d'une chaudière chargée de savon soluble ne peut fournir par condensation de l'eau distillée potable.

DESCRIPTION DES PIERRES MÉTÉORIQUES DE ROCHESTER, DE WARRENTON ET DE CYNTHIANA,

TOMBÉES RESPECTIVEMENT LES 21 DÉCEMBRE 1876, 3 ET 23 JANVIER 1877. REMARQUES SUR LES CHUTES ANTÉRIEURES DE MÉTÉORITES DANS CES MÊMES RÉGIONS;

PAR M. LAWRENCE SMITH,
de Louisville (Kentucky).

Une courte Notice sur les trois météorites qui forment le sujet de cette Communication a été adressée par moi à l'Académie [1] peu de temps après leur chute. J'avais attendu, pour donner une description plus détaillée de leur parcours et de leur chute, de pouvoir me livrer à un examen plus approfondi; c'est ce que j'ai fait maintenant, car on m'a envoyé la pierre tout entière tombée à Cynthiana et une bonne partie des fragments qu'on a recueillis des deux autres.

Le premier point intéressant que présentent ces trois météorites, c'est qu'elles sont tombées dans un intervalle de trente-deux jours et dans une portion limitée de territoire s'étendant sur 2 degrés de latitude et 6 degrés de longitude. En second lieu, elles diffèrent entre elles quant aux caractères de leur structure, et chacune d'elles a, en outre, certaines particularités qui la distinguent du type ordinaire des pierres météoriques. En troisième lieu, elles sont tom-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 398, et t. LXXXV, p. 678. J'ai envoyé des échantillons de ces météorites au Muséum du Jardin des Plantes.

bées dans une bande de territoire qui, je le montrerai, a été le réceptacle de toutes les masses météoriques dont on a observé la chute et qu'on a recueillies aux États-Unis (à l'exception de 2 kilogrammes environ de ces pierres).

Météorite de Rochester (*Indiana*).

Le passage de cette météorite à travers l'atmosphère de la terre n'a laissé qu'un faible souvenir de sa visite. Elle a cependant été observée à Bloomington (Indiana), lat. 39°12', long. 86°32', par le professeur Kirkwood, astronome distingué, qui m'a communiqué ses observations en ce temps-là, et qui les a fait connaître subséquemment plus en détail à la Société philosophique américaine, avec les observations qu'il avait recueillies d'autres personnes. Aussi je donnerai simplement un aperçu sommaire des phénomènes qui ont accompagné sa marche, avant de décrire les caractères chimiques et minéralogiques de la pierre qui est tombée.

Le bolide apparut le 21 décembre 1876, vers 9 heures du soir : il était d'une magnificence extraordinaire, et marchait vers l'est, en passant par-dessus les États du Kansas, de Missouri, de l'Illinois, d'Indiana, de l'Ohio, et sur certaines parties des États de Pensylvanie et de New-York. Quoique nous n'ayons pas d'observations faites dans ces deux derniers États, le professeur Kirkwood est, sans nul doute, dans le vrai en indiquant ce trajet comme son vrai parcours. A Bloomington, son élévation était de 15 degrés et le calcul fait pour déterminer sa trajectoire, là où elle a été observée, montre qu'elle a été de 1000 à 1100 milles (1600 à 1760 kilomètres) en longueur; on suppose que sa hauteur était de 38 milles (60 kilomètres) au-dessus de l'endroit où est tombé le petit fragment. Dans les différentes parties de son parcours, le bolide lançait des fragments avec le bruit ordinaire de ronflement et la commotion de

l'atmosphère qui accompagnent généralement le mouvement de ces corps. Quand il traversa l'État d'Indiana, il paraissait suivi d'une série de petits bolides, dont beaucoup avaient la grandeur apparente de Vénus ou de Jupiter. Sa vitesse par rapport à la surface de la Terre semblait être de 8 à 12 milles (12 à 19 kilomètres) par seconde. On raconte que les manifestations lumineuses de ce corps étaient remarquablement belles, et qu'elles ont à peine été égalées, mais jamais surpassées, dans aucune circonstance antérieure de ce genre. La cause de cet éclat dépend de la structure physique du corps, dont nous parlerons plus loin en détail.

Le fragment tombé.

Le seul fragment de ce bolide qu'on sache être tombé est celui dont la chute eut lieu sur une ferme à 3 milles (4800 mètres) au nord-ouest de Rochester, lat. 41 degrés, long. 86 degrés. Le fermier entendit l'explosion et bientôt après vit un corps frapper le sol à peu de distance de lui; il y avait 15 centimètres de neige sur la terre et le lendemain matin il trouva la pierre qui avait rebondi à peu de distance de l'endroit où elle était primitivement tombée; elle n'avait pas pénétré dans le sol. La pierre entière pesait un peu moins de 400 grammes, et, comme nous n'avons entendu parler de la chute d'aucune autre masse, il est raisonnable de supposer que le bolide a été réduit en fragments très-menus et en poussière, comme les fragments extrêmement petits de l'aérolithe de Kepler et autres semblables. La manière suivant laquelle la matière fondue de l'extérieur de beaucoup de météorites est répandue sur leurs surfaces, en traits brillants couvrant des plans fraîchement rompus, montre clairement que cette désagrégation s'opère constamment et rapidement pendant leur passage au travers de l'air, et j'ai dans ma collection

un grand nombre de beaux exemples qui viennent à l'appui de ce fait.

Le professeur Kirkwood est d'avis que ce bolide n'a jamais quitté notre atmosphère. Cela est d'accord avec mes vues générales sur ce sujet, à savoir qu'il est rare qu'une météorite, si elle pénètre dans notre atmosphère, ne soit pas entièrement décomposée en fragments ou en poudre. La pierre qui nous occupe a été cassée en plusieurs petits fragments dont je me suis procuré la majeure partie, les autres ont été perdus; deux ou trois seulement sont entrés dans des collections. Ces spécimens sont précieux, car la pierre est une des plus remarquables de son type. Elle appartient à la variété pisolithique, et cela d'une manière bien nette; sa couleur est grise, elle se broie aisément entre les doigts en donnant une poudre légère (une partie est même de la poussière fine) et de petits globules. Quelques-uns de ces derniers sont parfaitementsphériques; j'en possède des échantillons de 2 et 3 millimètres de diamètre. Elle ressemble d'une manière plus étroite à la pierre d'Ausson (Montréjeau) qu'à aucune autre que je connaisse, quoiqu'elle soit beaucoup plus friable.

Cette structure oolithique spéciale, qu'on voit souvent dans bien des parties des pierres météoriques, a récemment beaucoup attiré l'attention. Le professeur Tschermak, de Vienne, a tout dernièrement publié un intéressant Mémoire sur ce sujet ([1]).

Le poids spécifique de la pierre, pris sur plusieurs échantillons moyens, est de 3,55.

Analyse chimique.

La partie pierreuse, débarrassée aussi complétement que

([1]) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften*, t. LXXI, p. 661; Vienne.

possible de la partie métallique, contenait encore une quantité notable de troïlite qu'on ne pouvait séparer mécaniquement. La quantité de soufre trouvée dans cette portion de la météorite faisait connaître la quantité de troïlite présente. Elle était de 3,31 pour 100.

La partie minérale pierreuse, traitée par l'acide chlorhydrique, donne :

Partie soluble..........	47,80 pour 100
Partie insoluble........	52,20 »

Sa composition est la suivante :

	Partie soluble.	Partie insoluble.
Silice..................	34,55	57,81
Protoxyde de fer........	27,75	11,04
Alumine................	traces	0,23
Chaux..................	traces	5,31
Magnésie...............	36,38	24,97
Oxyde de chrome........	»	0,10
Soude..................	0,46	0,84
	99,14	100,30

J'ai séparé complétement quelques-uns des globules de la pâte ambiante, ce qui se fait aisément en frottant un fragment de pierre entre les doigts. On y pouvait distinguer de très-petites paillettes de fer. Pulvérisés et traités par l'acide chlorhydrique, ils donnaient à peu près le même résultat que la pâte, c'est-à-dire : partie soluble 46,80, partie insoluble 53,20, et dans la partie soluble la magnésie entrait pour 34,48 pour 100; ce qui montre clairement que les sphérules étaient simplement des concrétions de la matière ordinaire formant la pierre.

Le fer nickelifère, qu'on en séparait mécaniquement, se compose de :

Fer...............	94,49
Nickel.............	4,12
Cobalt.............	0,51
	99,12

La quantité de fer était trop petite pour qu'on y pût rechercher les autres éléments, comme le phosphore et le cuivre; ceux-ci étaient sans nul doute présents, mais en quantités extrêmement petites, comme d'habitude.

Constitution minéralogique de la pierre de Rochester.

Un examen attentif sous le microscope, tant de la surface brisée que d'une section usée finement par le frottement, montre que la pierre se compose des mono et bisilicates qu'on trouve habituellement dans ces corps, mêlés avec du fer nickelifère et de la troïlite. On n'y distingue rien qui ressemble à de l'anorthite. Les trois premiers minéraux constituent la majeure partie de la pierre, et il est possible qu'il s'y rencontre plus d'un type de chacun de ces minéraux.

Le fer nickelifère y est tout à fait abondant, bien que le professeur Shepard l'ait estimé, d'après un examen superficiel, à 1 pour 100. Grâce à la méthode pleine de soins employée pour le séparer, je trouve dans deux échantillons moyens qu'il y en a jusqu'à 10 pour 100. Les paillettes de fer sont très-brillantes et lustrées; elles ont l'air d'être recouvertes de plombagine, quoiqu'on ne trouve pas trace de ce dernier minéral. La troïlite ne se découvre pas aussi bien à l'œil qu'au moyen de l'acide chlorhydrique. Une des sphérules a été usée de manière à obtenir une section bien finie et la lumière polarisée a montré qu'elle contient les deux classes de silicates dont on vient de parler. Ce fait, comme on l'a déjà dit, est corroboré par l'analyse chimique.

Je considère la pierre de Rochester comme composée des minéraux suivants :

Bronzite............	46,00	pour 100
Olivine.............	41,00	»
Fer nickelifère........	10,00	»
Troïlite.............	3,00	»
Fer chromé...........	0,15	»

Météorite de Warrenton (Missouri).

Le 3 janvier 1877, vers le lever du Soleil, à 5 milles (8 kilomètres) de Warrenton, dans l'État de Missouri, lat. 38° 50′, long. 91° 10′, des observateurs entendirent un son semblable au sifflet d'une locomotive dans le lointain; d'autres le comparèrent au bruit que cause dans l'air le passage d'un boulet. Le son venait du nord-ouest; il devint de plus en plus fort pour quatre observateurs près de Warrenton. En regardant en l'air, ils virent choir un objet qui frappa un arbre en brisant les branches, et tomba par terre avec un bruit de craquement. Les observateurs étaient à 50 ou 60 mètres du lieu de la chute; en approchant de ce point, ils virent une masse de pierre, brisée en un certain nombre de morceaux. D'après les fragments, ils supposent qu'elle avait originairement une forme conique et environ 18 pouces ($0^m,45$) de longueur.

La neige était fondue, et la terre dégelée dans son voisinage; mais les morceaux, quoique chauds, pouvaient facilement être pris à la main. Son poids a été estimé à 100 livres environ; mais il est impossible de dire si cette évaluation est exacte ou non; car on n'a conservé que 10 ou 15 livres de fragments (dont j'ai plusieurs en ma possession), la plupart de petit volume. Quelques spécimens sont dans la collection du Collége de Yale; le reste est dispersé chez les habitants du pays où il est tombé.

Pour ce qui regarde sa température au moment de la chute, je puis dire que j'ai un échantillon, montrant d'une manière péremptoire que le bolide n'était pas très-chaud au moment où il a frappé l'arbre; car une portion des fibres ligneuses d'une des branches est adhérente à la surface et engagée dans la croûte rugueuse de la pierre; ces fibres délicates ne présentent pas la moindre trace de brûlure.

Un fait à noter, en ce qui regarde la chute de cette météorite, c'est qu'on n'entendit aucune explosion, qu'on

ne remarqua aucun phénomène lumineux produit par son passage à travers l'air. Cela peut être dû en partie à cette circonstance, que la chute se produisit au moment du lever du Soleil. Mais il n'y a pas de doute que c'était une météorite, lassée de son mouvement rapide dans l'atmosphère et tombée tranquillement comme un oiseau épuisé dans son vol. Sa direction, autant qu'on a pu en juger, était du nord-ouest au sud-est.

Aspect de la pierre.

Étudiée sur les divers fragments soumis à mon observation, elle diffère à un degré marqué de celle que je viens de décrire et qui tomba seulement quelques jours avant. Elle a ses points d'intérêt spécial et ne ressemble à aucune des météorites que je connais, excepté à celle qui tomba à Ornans, le 11 juillet 1868. Mais elle ressemble de tous points à cette dernière, tant au point de vue des apparences physiques que de la composition chimique. On peut en juger, en comparant mes résultats pour la pierre de Warrenton à ceux de Pisani pour la pierre d'Ornans (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. II, p. 663, 1868), quoique sa manière de présenter les résultats d'analyses diffère de la mienne. Le poids spécifique qu'il a indiqué est un peu plus élevé que celui que j'ai trouvé; ceci n'a rien d'étonnant dans des spécimens différents de ces corps poreux de nature semblable. La croûte de la pierre de Warrenton est d'un noir terne et très-épaisse; dans bien des endroits de plusieurs centimètres carrés, elle a de $2^{mm},5$ à $3^{mm},5$. C'est la plus épaisse que j'aie jamais vue. Ces endroits se rencontrent là où la croûte est une scorie épaisse qui se termine quelquefois brusquement sur une partie plus unie de la croûte; cela vient sans doute de ce que la matière fondue à la surface est renvoyée en arrière et en sens contraire du mouvement de la

pierre et qu'une partie de la surface se trouvant également balayée, elle laisse cette partie plus unie, tandis qu'elle s'accumule derrière sous forme d'une surface de scorie ([1]).

L'intérieur de la pierre est d'une couleur uniforme de cendre très-noire; elle est douce au toucher et s'écrase facilement. Cela explique ce fait qu'elle a été brisée en fragments par son choc sur le sol. Sa structure est caractéristique et les globules y sont très-petits. Sa densité est de 3,47, et la quantité de matière métallique qu'elle renferme est très-petite.

Composition chimique.

La pierre pulvérisée et débarrassée des particules métalliques a donné à l'analyse une quantité de soufre correspondant à 3,51 pour 100 de troïlite. Le fer nickelifère est en très-petite quantité et représente 2,01 pour 100 seulement. Les minéraux pierreux traités par l'acide chlorhydrique ont donné :

Partie soluble dans l'acide.......	80,40	pour 100
Partie insoluble dans l'acide......	19,60	»

qui se décomposent comme il suit :

	Partie soluble.	Partie insoluble.
Silice....................	33,02	56,90
Protoxyde de fer..........	37,57	10,20
Alumine...................	0,12	0,20
Chaux.....................	traces	7,62
Magnésie..................	28,41	22,41
Oxyde de nickel...........	1,54	»
Oxyde de cobalt...........	0,31	»
Soude.....................	0,07	1,00
Oxyde de chrome...........	»	0,33
	101,04	98,66

([1]) On peut voir que cette description de la croûte correspond parfaite-

J'ai obtenu 0,33 pour 100 d'oxyde de chrome, ce qui conduirait à 0,50 pour 100 de fer chromé, si le chrome se présente sous cette forme. Néanmoins, il n'y a pas moyen de décider s'il en est ainsi, quoique cela soit probable, le chrome étant dans la partie insoluble.

L'oxyde de nickel, à l'exception peut-être d'une très-petite proportion, appartient à la composition des silicates solubles.

Le fer nickelifère a donné :

Fer	88,51
Nickel	10,21
Cobalt	0,60
	99,31

Constitution minéralogique de la pierre de Warrenton.

L'examen microscopique ne m'a donné aucune indication bien claire ; car il n'est pas possible de préparer une bonne section pour l'observation. Toutefois l'analyse chimique montre les mono et bisilicates ordinaires des types de l'olivine et de la bronzite. Le trait le plus marqué est la prépondérance de l'olivine, qui forme près des $\frac{4}{5}$ de la masse.

La proportion des minéraux constituants est à peu près la suivante :

Olivine	76,00	pour 100.
Bronzite et pyroxène	18,00	»
Fer nickelifère	2,00	»
Troïlite	3,50	»
Fer chromé	0,50	»

ment à celle de la pierre d'Ornans, donnée par M. Daubrée, *Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. XXVI, p. 95; 1868.

Météorite de Cynthiana (Kentucky).

J'ai appelé cette météorite *pierre de Cynthiana*, quoiqu'elle soit tombé à 9 milles (14 kilomètres) de cet endroit dans le comté d'Harrisson ([1]) ; mais Cynthiana est le point important le plus rapproché de l'endroit où a eu lieu la chute.

Le 23 janvier 1877, à 4 heures du matin, plusieurs personnes virent un splendide bolide traverser le comté de Monroë (Indiana) dans la direction du sud-est, à 35 degrés environ au-dessus de l'horizon. Le même bolide a été observé par un certain nombre de personnes dans le comté de Décatur du même État, latitude 39°27′, longitude 85°28′, et il disparut exactement comme s'il touchait terre, à une distance qui ne paraissait pas dépasser $\frac{1}{4}$ de mille (400 mètres). Comme on le verra, il était tombé à une distance d'environ 60 milles (96 kilomètres).

Il paraissait tomber perpendiculairement à la surface de la terre. Je n'ai pu savoir si quelqu'un a vu ce fait, en admettant qu'il soit vrai. Dans l'État de Kentucky, on vit le bolide sur une grande étendue de territoire. Le phénomène était accompagné des bruits qu'on entend ordinairement dans le ciel et qui annoncent l'approche de ces corps ; aussi une grande consternation se produisit-elle parmi les habitants des pays environnants. Heureusement un de ces observateurs, fermier intelligent, entendit un corps solide frapper le sol ; il se rendit immédiatement sur les lieux et retira la pierre d'un trou d'environ $0^m,40$; c'est la profondeur à laquelle elle était entrée dans la terre.

([1]) Je saisis ici l'occasion de rectifier une erreur que j'ai vue dans plusieurs catalogues, entre autres ceux de Vienne, du British Museum et du Muséum de Paris. Ces catalogues indiquent la chute d'une météorite décrite par moi le 28 mars 1858 comme ayant eu lieu dans le comté d'Harrisson en Kentucky. C'est comté d'Harrisson en Indiana qu'il faut lire.

Quelques jours après la chute et avant qu'elle fût généralement connue, le professeur Kirkwood m'écrivit pour me faire part des observations recueillies en Indiana, et m'engager à rechercher la météorite quelque part dans la région où elle était tombée. Toutefois j'avais fait les observations et je m'étais procuré la météorite avant l'arrivée de la lettre.

Caractère de la pierre.

Elle est anguleuse, trouée profondément et régulièrement sur une partie, le reste étant comparativement uni. La croûte est d'un noir terne, et, quand la météorite me parvint, elle était aussi complétement intacte qu'au moment de la chute. Il y avait cependant une partie fraîchement brisée, de 2 à 3 centimètres carrés, qui, pour un observateur superficiel, aurait semblé le résultat d'une cassure après la chute. Mais un examen attentif me montra qu'elle lui était antérieure et avait eu lieu avant que la matière fondue de la surface se fût entièrement refroidie; car quelques gouttelettes de cette matière avaient jailli sur la cassure, à laquelle elles adhéraient solidement, et la matière fondue elle-même avait surmonté une arête de la fracture. Cela n'avait pu provenir d'une fusion quelconque de la surface, qui était trop fraîche et trop intacte pour avoir été portée à une température aussi élevée. La cassure avait donc été produite par la même cause qui avait donné naissance aux trous ([1]).

La pierre pèse 6 kilogrammes; elle appartient à la variété des brèches dures, et présente, quand on la casse, une surface identique à celle de la pierre de Parnallee, à laquelle elle ressemble dans tous les autres points de détail; les taches rondes, d'un jaune très-pâle, ayant quelquefois

---

([1]) Cela a été mis hors de doute de la manière la plus complète et la plus claire, par le professeur Maskelyne, dans le *Philosophical Magazine*, août 1876.

5 et 6 millimètres de diamètre, sont disséminées de la même manière dans la pâte; il en est de même de la troïlite, de la structure globulaire de certaines parties et des quelques particules d'un minéral siliceux noir.

Par une singulière coïncidence, le poids spécifique de la portion que j'ai expérimentée est le même que celui trouvé par Maskelyne, c'est-à-dire 3,41. Sous le microscope, elle présente le même aspect que celui qu'a décrit cet auteur.

Analyse chimique.

La matière pierreuse, débarrassée du fer métallique, se composait de:

Matière soluble dans l'acide chlorhydrique...	56,50	pour 100
Matière insoluble dans l'acide chlorhydrique..	43,50	»

Une partie de la portion soluble se composait de troïlite, que je n'ai pu séparer mécaniquement, mais qui se déduit des analyses suivantes:

	Partie soluble.	Partie insoluble.
Silice	33,65	57,60
Protoxyde de fer.	30,83	11,42
Alumine.	0,11	0,43
Chaux.	traces	5,70
Magnésie.	34,61	23,95
Oxyde de chrome.	»	0,38
Soude.	»	1,24
	99,20	100,72

La portion étudiée contenait 5,93 pour 100 de fer nickelifère, composé de

Fer.	90,64
Nickel.	8,35
Cobalt.	0,73
	99,72

Constitution minéralogique de la pierre de Cynthiana.

Les minéraux, dans cette pierre, se distinguent facilement à l'œil, mais se voient d'une façon bien plus nette sous un grossissement moyen, surtout les concrétions rondes et distinctes d'une bronzite d'un jaune clair. La troïlite, les paillettes métalliques et les filaments se voient aussi facilement.

On n'a pas essayé de séparer les minéraux pierreux en quantité suffisante pour l'analyse; des essais quantitatifs ont été faits pour distinguer leurs caractères. De l'examen chimique qui précède je déduis les résultats suivants, qui donnent à peu près la proportion des minéraux constituants :

Olivine	50,00
Bronzite et pyroxène	38,00
Fer nickelifère	6,00
Troïlite	5,50
Fer chromé	0,52

Il n'y avait pas de cristaux de minéraux visibles, soit à l'œil nu, soit à la loupe.

Remarques sur la région où ces météorites sont tombées.

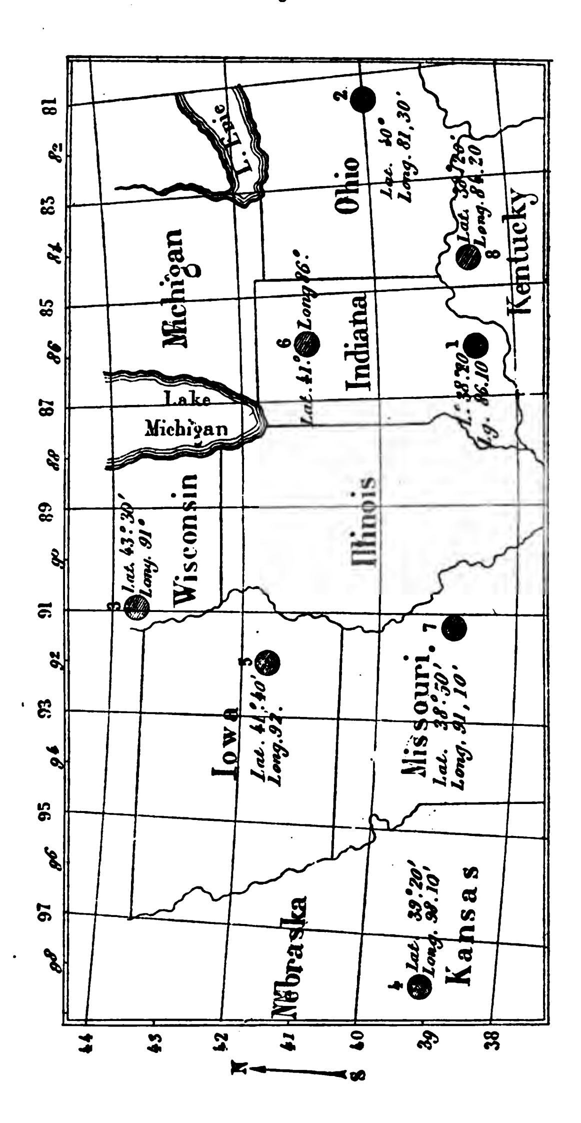
Dans l'étude des trois aérolithes qu'on vient de décrire, il est intéressant d'examiner la région dans laquelle ils sont tombés, en ayant égard aux chutes précédentes de date récente.

Dans une période de moins de dix-huit ans, il y a eu, dans les États-Unis, douze chutes de pierres météoriques qui ont été subséquemment ramassées. A une ou deux exceptions près, je les ai toutes décrites en détail et j'en ai fourni des échantillons aux différents cabinets d'Amérique et d'Europe.

En groupant ensemble toutes ces chutes et en estimant la quantité de matière météorique qui les accompagnait, j'ai été frappé de ce fait singulier, que huit d'entre elles, formant un total de plus de 1000 kilogrammes de matière, se sont produites dans les régions de la Prairie de l'ouest, non loin de chez moi; et ces chutes sont limitées dans une région ne dépassant pas le huitième de la surface des États-Unis, à l'est des Montagnes-Rocheuses. On peut supposer qu'une raison de ce fait est que cette région a une population plus dense et que par suite il y a plus d'observateurs. Ce n'est pourtant pas là la cause; car elle ne contient pas beaucoup plus que la population moyenne ordinaire de ce pays-ci.

J'ai fait un croquis de la région où ces huit chutes ont eu lieu; un coup d'œil fera connaître leurs positions respectives. Il est accompagné d'une table donnant quelques détails comparatifs pour chacun d'eux.

Fig. 1.


Michigan
Lake Michigan
Ohio
Indiana
Illinois
Kentucky
Wisconsin
Iowa
Missouri
Kansas
Lat. 40°
Long. 81,30'
Lat. 43°30'
Long. 91°
Lat. 38°30'
Long. 91,10'

Nos	ÉPOQUE de la chute.	LIEU DE LA CHUTE.	LATITUDE.	LONGITUDE.	POIDS des matières tombées.
1	28 mars 1859… …	Comté d'Harrisson, Indiana… … …	38°.20′	86°.10′	1 kg
2	1er mai 1860… …	New-Concord, comté de Guernesey, Ohio… …	40	81.30	500
3	25 mars 1865… …	Claywater, comté de Vernon, Wisconsin… …	43.30	91	3
4	Date inconnue, 1874.	Waconda, Kansas… …	39.20	98.10	40
5	12 février 1875… …	Comté d'Iowa, Iowa… …	41.40	92	500
6	21 décembre 1876 ..	Rochester, Indiana… …	41	86	0,400gr
7	3 janvier 1877… .	Warrenton, Missouri… …	38.50	91.10	10
8	23 janvier 1877… …	Cynthiana, Kentucky… …	38.20	84.20	6
			Total… …		1060,400

Pendant la même période, il y a eu, aux États-Unis, quatre autres chutes de météorites pesant en tout moins de 2 kilogrammes. Elles ont eu lieu respectivement :

		Latitude.	Longitude.
		° ′	° ′
28 novembre	1868.....	34.30	87
9 décembre	1868.....	34.30	87.50
6 octobre	1869.....	32.10	85
21 mai	1871.....	44.30	69.10

Ainsi, dans la région indiquée ci-dessus, nous observons plus de bolides que dans aucune autre. Le professeur Kirkwood en a récemment décrit sept, vus par lui ou par d'autres, depuis juillet 1876 jusqu'en février 1877. Les pierres de trois d'entre eux sont celles que nous venons de décrire; les autres bolides n'ont pas laissé trace de leur passage. Dans mes observations personnelles, j'ai noté, pendant les trois dernières années, trois splendides bolides qu'on a vus apparaître dans le ciel, mais dont on n'a pas trouvé de fragments; je les ai décrits, et il y en a encore d'autres qui m'ont été dépeints par d'autres observateurs.

Une circonstance encore plus frappante est celle-ci : dans les soixante dernières années, il y a eu vingt chutes bien observées de pierres météoriques. Parmi elles, il y en a juste la moitié qui sont tombées dans la région dont j'ai donné le plan, en rappelant les huit chutes des dix-huit dernières années; le poids qu'elles représentent est de près de 1200 kilogrammes : cette quantité est vingt fois plus grande que celle qu'ont fournie les dix autres chutes qui se sont produites çà et là dans d'autres régions.

J'ai mentionné ce fait singulier, non pas qu'il ait aucune signification cosmique, mais simplement comme une portion des *memoranda* que je tiens pour mes observations et de l'étude de ces curieux traits d'union entre le ciel et la terre.

Avant peu, j'espère réunir ensemble mes études spéculatives plus récentes sur ces corps.

SUR LES TÉLÉPHONES;

PAR M. A. BERTIN.

Le nom de *Téléphone* devrait être réservé pour les appareils qui permettent de porter au loin la voix à la manière des tuyaux acoustiques; cependant le premier qui a reçu ce nom ne permettait que le transport des sons musicaux et encore en petit nombre.

Cet appareil est celui que M. Reiss de Francfort a fait connaître en 1860. Il repose sur la propriété qu'ont les courants électriques, de produire des sons dans les électro-aimants. Ces sons, découverts par Page en 1837, ont fait l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens; on en trouvera l'historique en tête du Mémoire que Wertheim a consacré à ce sujet [1]. On peut les produire de bien des manières : l'une des plus simples est de placer une tige de fer ou d'acier dans l'axe d'une hélice ou d'une bobine traversée par des courants interrompus. L'aimantation produisant toujours un allongement du fer et la désaimantation un raccourcissement, il en résulte que le passage des courants interrompus dans la bobine doit produire des vibrations longitudinales dans le noyau. Ce son longitudinal est unique et ne dépend que de la longueur de la tige et de son élasticité : de plus il est très-peu intense et c'est là une difficulté très-grande pour le faire entendre dans nos cours. Il est vrai qu'il est le plus souvent accompagné d'un bruit plus facile à percevoir et qui provient des chocs de la tige contre les parois de la bobine, lorsque la première n'est pas exactement dans l'axe de la seconde. Mais ce bruit n'est qu'accidentel et l'on doit

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 302.

le faire disparaître, car il est étranger aux sons galvaniques proprement dits. Il est évident que le courant qui traverse la bobine peut provenir d'une source très-éloignée ou, en d'autres termes, que l'on peut produire à distance les sons galvaniques : c'est cette production des sons galvaniques à distance qui constitue l'appareil que M. Reiss a appelé le *Téléphone* [1].

Le récepteur R (*fig.* 1) de ce télégraphe acoustique est une petite bobine d'environ 16 centimètres de long, entourée de six couches de fil fin, dans l'axe de laquelle est placée une aiguille à tricoter de 27 centimètres. Cette aiguille est supportée à ses extrémités par deux chevalets qui reposent, ainsi que la bobine, sur la plate-forme d'une caisse résonnante percée de deux trous; la résonnance de cette caisse peut être augmentée par celle d'une seconde caisse également percée de deux trous, qui peut servir de couvercle à la première et enfermer tout l'appareil.

Le transmetteur T, ou l'interrupteur, a la forme d'une boîte cubique portant latéralement un tuyau à pavillon par lequel on peut faire entendre un son qui mettra en vibration l'air de la boîte. Ces vibrations se transmettent à une membrane qui ferme la boîte à la partie supérieure et les vibrations de cette membrane serviront à interrompre le courant de la manière suivante. Au centre de cette membrane on a collé une petite rondelle de platine très-mince, qui communique par une bande métallique avec le bouton A. Au-dessus de la rondelle et à une petite distance, une pointe de platine est suspendue à l'extrémité d'une lame en communication métallique avec un second bouton B. Ces deux boutons, ainsi que les deux boutons d'attache C et D de la bobine du récepteur, sont réunis par deux fils, entre eux et avec la pile P, comme l'indique la

---

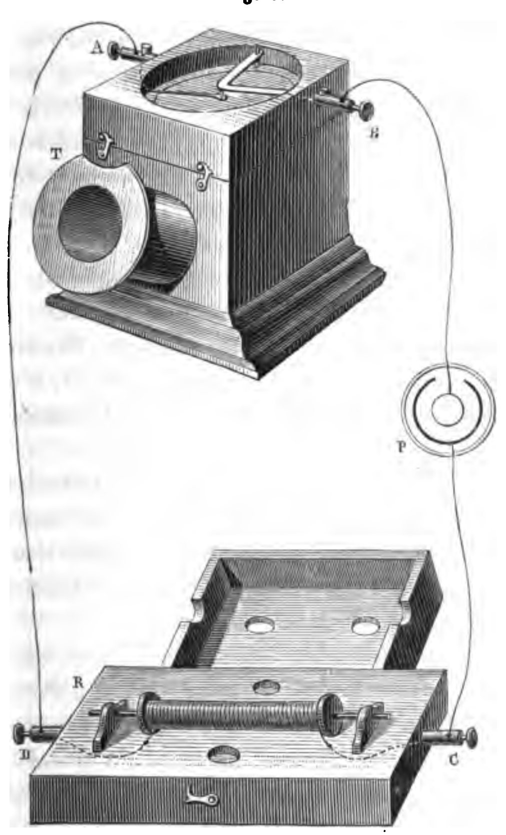
(1) KUHN, *Électricité appliquée*, p. 120. — MULLER, *Traité de Physique*, t. II, p. 387.

figure. L'un des fils de communication peut être remplacé par la terre.

Si l'on interrompait le courant de la pile à des inter-



Fig. 1.



valles périodiques assez éloignés, on n'entendrait dans la boîte résonnante du récepteur qu'une succession de petits bruits très-faibles, tels que ceux qu'on peut produire avec les ongles en les faisant claquer l'un contre l'autre; mais ces sons, d'ailleurs très-faibles, étant de même hauteur, ne pourraient servir à faire des signaux. Il n'en sera plus de

même si l'on produit des sons de hauteurs différentes dans la boîte du transmetteur, soit en chantant, soit en sifflant devant le pavillon du tuyau que porte cette boîte. L'air se mettra en vibrations qui se transmettront à la membrane, celle-ci en vibrant approchera et éloignera périodiquement la plaque centrale de la pointe placée vis-à-vis, et produira dans le courant des interruptions périodiques aussi rapides que les vibrations des sons émis. L'oreille placée près de la boîte du récepteur entendra donc une série de bruits trop fréquents pour être perçus séparément, mais leur succession rapide donnera un son composé dont la hauteur sera la même que celle du son émis dans la boîte du transmetteur. Une gamme chantée dans celle-ci produira donc dans le récepteur une gamme correspondante, au moins dans certaines limites. Ces notes sont comprises, suivant M. Reiss, entre F et f'', c'est-à-dire entre fa_1 et fa_4, ou encore entre le *fa* de la seconde octave du piano et le *fa* de la cinquième.

Dans les expériences que M. Reiss a faites devant le Congrès scientifique de Francfort [1], les sons ont été transmis à une distance de 100 mètres; mais il n'y a évidemment aucune raison pour ne pas aller beaucoup plus loin.

Ce premier essai de téléphone n'a pas obtenu tout le succès que son auteur en espérait : il a donné seulement un appareil de Physique, qui est encore peu répandu dans nos cabinets, mais il n'a jamais pu être employé dans la télégraphie. L'appareil a en effet des défauts que la pratique révèle immédiatement à l'expérimentateur.

D'une part, la transmission des sons est très-imparfaite. Les vibrations de la membrane n'établissent pas toujours

---

(1) *Annuaire de la Société de Physique de Francfort*, 1860-1861.

le contact entre la rondelle et la pointe, et bien des sons n'arrivent pas au récepteur. On a mis, il est vrai, sur le côté de la boîte du transmetteur un électro-aimant à armature vibrante qui assure beaucoup mieux le passage du courant; mais, les interruptions n'étant plus assez rapides, on ne perçoit plus qu'une série de chocs et non plus un son d'une hauteur déterminée. D'autre part, le récepteur reçoit des sons tellement faibles qu'ils sont difficiles à percevoir et qu'ils disparaissent au moindre bruit extérieur.

Ces défauts ont été victorieusement combattus dans le téléphone de M. Elisha Gray, qui a été expérimenté à l'Exposition de Philadelphie [1].

Les interruptions du courant sont produites par les vibrations de diapasons électriques, mis en mouvement par une pile locale. Ces diapasons, formant une gamme chromatique de deux octaves, sont placés dans une boîte à clavier, dont chaque touche fait passer le courant de la pile locale dans le diapason correspondant. On peut donc, sur cette espèce de piano, jouer un air quelconque dont les notes sont comprises entre deux octaves consécutives.

Chaque diapason qui vibre ouvre et ferme le courant d'une pile de ligne qui, à l'autre station, va mettre en activité un électro-aimant ordinaire à deux branches. L'un des pôles de cet électro-aimant est fixé à une armature en fer, tandis que l'autre en est à une petite distance, $\frac{1}{64}$ de pouce ou $\frac{4}{10}$ de millimètre. Dans ces conditions, le passage des courants interrompus dans l'électro-aimant produira des vibrations dans l'armature et par suite un son d'une faible intensité. Pour le renforcer, on a fixé au centre de l'armature un pied en fer, qui est appliqué sur une caisse résonnante de grandes dimensions. L'électro-aimant, fermé

---

[1] *Scientific American*, supplément. New-York, 5 février 1876.

par le haut et renversé sur son armature, posée sur sa caisse, rappelle de loin les gros diapasons à caisse résonnante que l'on voit dans nos cabinets.

Telle est la disposition qui a permis de transmettre à de grandes distances une mélodie avec une intensité suffisante pour être entendue d'un nombreux auditoire. Mais ce n'était pas encore le téléphone, c'est-à-dire l'appareil pouvant transmettre la parole par des courants électriques : il était réservé à M. Graham Bell, de Boston, de résoudre ce problème difficile.

M. Bell a commencé à travailler à son invention en 1873. Il y a déjà plusieurs mois qu'il l'a amené à sa perfection, mais son appareil n'a été présenté à l'Académie que depuis peu de temps par M. Bréguet ([1]). La Note était accompagnée d'une figure que nous reproduisons ici, et qui représente le téléphone en grandeur naturelle.

Les organes du téléphone sont renfermés dans une enveloppe en bois qui a la forme d'un cornet acoustique et que l'on tient à la main. A l'une des extrémités on voit deux boutons : ils servent à attacher les fils de communication, qui réunissent deux appareils semblables placés aux deux extrémités de la ligne. Sur une ligne télégraphique l'un des fils serait naturellement remplacé par la terre.

A l'extrémité opposée aux boutons d'attache, le bois est creusé comme un pavillon d'instrument à vent. C'est ce pavillon que l'on met contre l'oreille pour entendre ; c'est devant ce pavillon, à 1 centimètre à peu près, que l'on parle lentement, à haute voix et en articulant bien. Quel effet produiront ces paroles sur le téléphone? Pour nous en rendre compte, il faut le démonter et examiner ce que contient le morceau de bois que nous avons entre les mains. Nous y trouverons d'abord dans l'axe un long

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 29 octobre 1877.

cylindre d'acier, et nous reconnaîtrons qu'il est aimanté. Nous verrons ensuite que cet aimant porte, en son pôle le plus voisin du pavillon, une petite bobine en bois, entourée

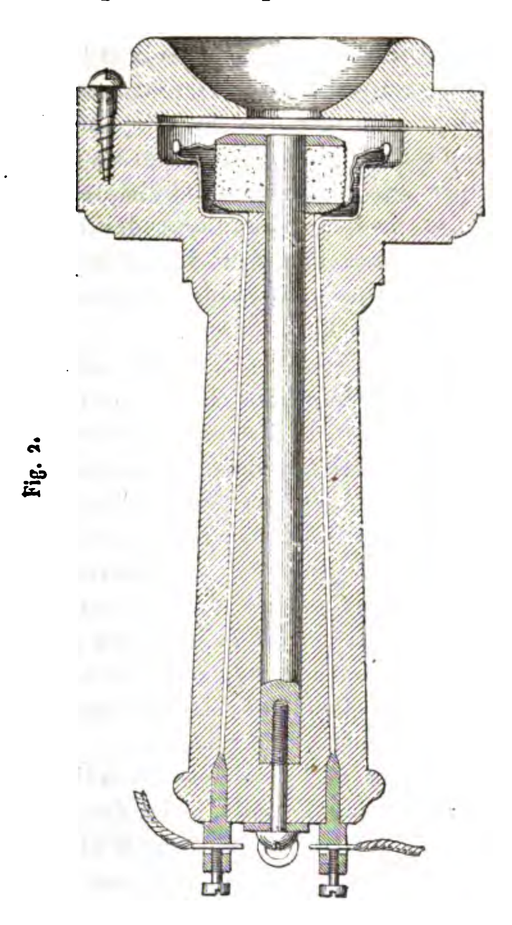


Fig. 2.

d'un fil de cuivre, dont les extrémités viennent aboutir aux boutons d'attache des fils de ligne. Enfin nous remarquerons, devant ce pôle et à une très-petite distance, une rondelle de tôle mince, fixée par son pourtour à peu près au milieu de la distance qui sépare l'aimant du pavillon.

Quand on parle contre le pavillon, cette rondelle vibre comme une membrane, et une oreille qui serait placée par derrière percevrait tous les sons émis, avec leur articulation, leur timbre et toutes les modifications qui distinguent les voyelles dans une même voix et les différentes voix les unes des autres. Ces sons seront aussi perçus par l'oreille appliquée au pavillon du téléphone qui est à l'autre extrémité de la ligne ; seulement ils ne se propageront plus par une communication directe du mouvement vibratoire, mais en produisant des modifications exactement correspondantes dans les aimants des deux téléphones, et c'est là ce qu'il y a de vraiment merveilleux dans l'invention de M. Bell.

Les vibrations de la rondelle de fer du téléphone parlant ne peuvent se produire sans changer périodiquement, quoique très-faiblement, la distance de cette rondelle au pôle de l'aimant qui lui fait face. Le magnétisme de cet aimant est donc modifié, et il en résulte dans la bobine qui l'entoure des courants induits correspondant à ces modifications. Ces courants induits se transmettent par le fil de ligne à la bobine du second téléphone et modifient à leur tour le magnétisme de l'aimant qu'il renferme. L'attraction de cet aimant sur la rondelle de fer qui est placée devant lui est donc variable, et cette rondelle est mise en vibration d'une manière synchrone avec la première. Les vibrations de la première rondelle sont donc reportées sur la seconde et l'oreille, placée derrière celle-ci, perçoit les paroles aussi fidèlement que si elle était derrière la rondelle du premier téléphone, avec cette différence, toutefois, que les sons sont affaiblis par la distance, comme les courants qui les transmettent. Tel est, en peu de mots, le jeu des forces mises en activité dans le téléphone. On ne peut s'empêcher d'être étonné et de l'extrême petitesse de ces forces, puisque les vibrations de la rondelle parlante ne sont pas visibles, et du parfait syn-

chronisme de leurs transformations successives, puisque les mêmes modifications de cette rondelle se reproduisent aux deux extrémités. Il est bien curieux que cet instrument si délicat soit en même temps très-rustique, de telle façon qu'on peut le démonter et le remonter sans précaution, remplacer les rondelles par d'autres prises presque au hasard, sans lui faire perdre ses qualités.

Il lui manque cependant, pour être parfait, la possibilité de faire des signaux d'appel; car enfin on aurait beau parler dans le premier appareil, si le second n'est pas appliqué contre l'oreille de celui qui doit écouter. En ce moment on n'a d'autre ressource que de frapper avec le doigt contre la rondelle de fer : le bruit se transmet à la rondelle du second téléphone, mais il est trop faible pour attirer l'attention d'une personne distraite ou un peu éloignée.

On reproche aussi au téléphone la faiblesse des courants qu'il emploie et qui, dans les transmissions par les fils télégraphiques, les laisse sous l'influence prédominante des courants voisins ou des courants terrestres. Mais enfin, tel qu'il est, il est employé en Amérique, il est essayé en Europe et il faut espérer qu'il ne sera pas seulement un sujet d'étonnement, mais encore un moyen de communication d'une utilité incontestable.

EXAMEN DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE BORIQUE;

PAR M. ALFRED DITTE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Quand on dissout de l'acide borique anhydre dans l'eau, on n'observe rien de bien remarquable; mais, si à de l'acide anhydre et pulvérisé on ajoute une quantité d'eau relative-

ment petite, par exemple le double de son poids, et qu'on agite le mélange, on voit presque immédiatement l'acide se gonfler et augmenter de volume en s'hydratant ; en même temps le mélange s'échauffe beaucoup, la température de la masse s'élève presque instantanément à 100 degrés, et l'eau en excès se dégage brusquement sous forme de vapeur. Ce grand dégagement de chaleur de la part d'un acide peu énergique surprend au premier abord ; en examinant de près ce qui se passe, j'ai été conduit à mesurer la quantité de chaleur qui se dégage dans ces circonstances, et à déterminer quelques-unes des propriétés de ce corps.

I. — *Chaleur de dissolution de l'acide borique hydraté.*

On l'obtient en dissolvant dans l'eau un poids connu d'acide cristallisé pur et réduit en poudre fine ; la dissolution est presque immédiate, et la température s'abaisse. La mesure de cet abaissement de température donne, pour la quantité de chaleur Q absorbée par la dissolution de 1 équivalent (62 grammes) d'acide hydraté dans l'eau à 15 degrés :

$$-3208{,}1^{\text{Cal}}$$
$$-3149{,}7$$
$$-3145{,}7$$
$$-3308{,}8$$
$$-3057{,}1$$

en moyenne $Q = 3186{,}7$. Cette valeur de Q correspond à la formation d'une dissolution à peu près saturée à 15 degrés, c'est-à-dire à 1 équivalent d'acide pour 213 d'eau environ ; si l'on étend cette liqueur, on n'observe qu'une variation de température très-faible ; en ajoutant, par exemple, à la dissolution la moitié de l'eau qu'elle contient déjà, ce qui correspond alors à 320 équivalents d'eau pour 1 d'acide, l'absorption de chaleur n'est que de — 241 calories.

II. — *Chaleur d'hydratation de l'acide borique anhydre.*

On peut l'évaluer de deux manières différentes :

1° On dissout dans l'eau une certaine quantité d'acide anhydre et l'on observe la quantité de chaleur Q_1 qui se dégage ; elle représente la chaleur d'hydratation cherchée $\mathfrak{Q}$, diminuée de la chaleur de dissolution $\acute{Q}$ de l'hydrate formé. En prenant de l'acide fondu, le pulvérisant et le tamisant rapidement, il n'attire pas d'humidité en quantité appréciable, et sa dissolution dans l'eau s'effectue dans un temps très-court (deux à trois minutes), ce qui rend les mesures faciles ; on trouve ainsi, pour la chaleur dégagée par 1 équivalent d'acide (35 grammes) en s'hydratant :

Q_1.	$Q_1 + Q = \mathfrak{Q}$.
+ 3071,5	+ 6279,6
+ 3075,6	+ 6275,7
+ 3090,1	+ 6255,4
+ 3229,3	+ 6394,6

ce qui donne pour la valeur moyenne $\mathfrak{Q} = + 6301,3$, à 14 degrés.

2° On peut aussi introduire dans une dissolution saturée d'acide borique à une température donnée une petite quantité d'acide fondu finement pulvérisé ; par l'agitation du mélange, l'acide s'hydrate presque instantanément, et, en opérant sur un poids de matière assez faible pour que la température s'élève peu (de 1 à 2 degrés tout au plus), il est facile de tenir compte de la petite quantité d'acide qui se dissout dans la liqueur par suite de cette faible élévation de température, et d'apporter au nombre directement observé la correction correspondante. Dans aucune expérience elle ne s'est élevée à plus de 4 centièmes du résul-

tat total. On trouve ainsi pour la valeur de $\mathfrak{Q}$:

$$\begin{array}{r} \text{Cal} \\ +\ 6149,8 \\ +\ 6197,7 \\ +\ 6276,9 \\ +\ 6207,9 \end{array}$$

ce qui donne pour valeur moyenne

$$\mathfrak{Q} = +\ 6208,1.$$

En combinant les nombres fournis par les deux séries d'expériences, on a

$$\mathfrak{Q} = +\ 6254,7.$$

Ainsi la dissolution de l'acide hydraté absorbe environ la moitié de la chaleur que l'hydratation de l'acide anhydre dégage, ce qui explique la différence des phénomènes que l'on observe quand on ajoute à l'acide pulvérisé peu ou beaucoup d'eau.

III. — *Chaleur spécifique de l'acide borique hydraté.*

On la calcule à l'aide de la formule de Person

$$\gamma = \frac{mc + m'c'}{m + m'},$$

c étant la chaleur spécifique de l'acide anhydre égale à 0,23743, d'après M. Regnault, et c' celle de la glace égale à 0,504 ; cela donne

$$\gamma = 0,353516.$$

Si l'on ajoutait à de l'acide borique anhydre et pulvérisé la quantité d'eau exactement nécessaire pour l'hydrater, la chaleur dégagée suffirait à porter la masse à une tempé-

rature donnée par

$$t = \frac{6254,7}{62 \times 0,353516} = 283^{\circ}.$$

Or une partie de cette chaleur est employée à échauffer le vase dans lequel on opère; mais, si l'on n'ajoute qu'une petite quantité d'eau en sus de la quantité nécessaire à l'hydratation de l'acide, on voit que la chaleur restée libre sera encore suffisante pour volatiliser cette eau brusquement, tout en maintenant la masse à 100 degrés.

IV. — *Densité et dilatation de l'acide borique anhydre.*

Les Traités de Chimie donnent pour cette densité 1,83, sans indication de température ([1]). Voici les résultats de déterminations faites sur un échantillon d'acide borique très-pur, maintenu en fusion jusqu'à disparition complète de l'eau, et préparé très-obligeamment, avec beaucoup de soin, par M. Margottet, agrégé-préparateur de Chimie à l'École Normale supérieure. Les mesures effectuées dans l'essence de térébenthine bien desséchée ont donné pour la densité par rapport à l'eau :

à 0°...... $\delta = 1,8766$
à 12°...... $\delta = 1,8476$
à 80°...... $\delta = 1,6988$

On en conclut pour la valeur du coefficient de dilatation, entre 12 et 80 degrés,

$$\Delta_{12^{\circ}}^{80^{\circ}} = 0,0013086.$$

V. — *Densité et dilatation de l'acide borique hydrate.*

La densité que donnent les Traités, sans dire la tempé-

([1]) C'est le chiffre donné par MM. Dumas et Le Royer (*Journal de Physique*, t. XCII, p. 401 : *Essai sur le volume de l'atome des corps*).

rature correspondante, est 1,48. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Densité à	0°......	$\delta = 1,5463$
»	12°......	$\delta = 1,5172$
»	14°......	$\delta = 1,5128$
»	60°......	$\delta = 1,4165$
»	80°......	$\delta = 1,3828$

On en conclut, pour le coefficient de dilatation entre 12 et 60 degrés, puis entre 12 et 80 degrés,

$$\Delta_{12^{\circ}}^{60^{\circ}} = 0,0015429,$$
$$\Delta_{12}^{80^{\circ}} = 0,0014785.$$

VI. — *Densité moyenne et contraction de l'acide borique hydraté.*

En regardant cet acide comme formé d'acide anhydre et d'eau solide, de manière à ne pas avoir à faire intervenir un changement d'état, la densité moyenne qu'aurait l'acide hydraté, si ses éléments s'étaient unis sans changement de volume, serait

$$D = 1,3003.$$

Or, ce nombre étant plus petit que la valeur réelle de la densité, on en déduit une diminution de volume au moment de la combinaison, ce qui correspond bien à un dégagement de chaleur; la valeur de la contraction est

$$C = \frac{\delta - D}{\delta} = 0,15912.$$

VII. — *Chaleur de contraction de l'acide borique hydraté.*

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour ramener, en le dilatant, l'acide borique hydraté au volume qu'il oc-

cuperait, s'il s'était formé sans contraction. On sait qu'elle est représentée par la formule

$$Q = \left(\frac{\delta}{D} - 1\right)\frac{E}{\Delta}\gamma$$

(δ densité réelle, D densité moyenne, E équivalent, Δ coefficient de dilatation, γ chaleur spécifique de l'acide borique hydraté). On en tire

$$Q = +\ 2982^{Cal},2.$$

La contraction ne peut donc qu'en partie rendre compte de la chaleur que l'hydratation dégage. La chaleur de contraction employée à échauffer l'acide hydraté le porterait à la température

$$\theta = \left(\frac{\delta}{D} - 1\right)\frac{1}{\Delta} = 136°.$$

Ainsi il suffirait de chauffer à 136 degrés l'acide cristallisé, pour que sa densité devienne 1,300. Malheureusement il n'est pas possible de mesurer dans les conditions habituelles et à 136 degrés la densité de l'acide hydraté, qui perd une partie de son eau avant cette température.

VIII. — *Solubilité de l'acide borique dans l'eau.*

Il était nécessaire, pour les corrections dont j'ai parlé plus haut, de connaître exactement la loi de solubilité de l'acide hydraté dans l'eau; les ouvrages de Chimie ne donnent que très-peu de renseignements à cet égard et encore les nombres relatifs à 100 degrés sont-ils en complet désaccord les uns avec les autres. Cette solubilité, déter-

minée à diverses températures, a donné pour la quantité d'acide dissoute dans 1 litre d'eau :

Température.	$BoO^3, 3HO$.	BoO^3 correspondant.
°	gr	
0........	19,47	11,00
12.........	29,20	16,50
20.........	39,92	22,49
40.........	69,91	39,50
62.........	114,16	64,50
80........	168,15	95,00
102.........	291,16	164,50

Ces nombres se placent sur une courbe de solubilité extrêmement régulière, dont la convexité est tournée vers l'axe des températures, et que représente l'équation empirique

$$y = 19,4 + 0,63636\,t + 0,016608\,t^2 - 0,0001604\,t^3;$$

l'acide borique se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, bien plus facilement que dans l'eau pure. Il ne paraît cependant exister aucune combinaison entre les deux acides, au moins anhydres. En effet, l'acide borique fondu et pulvérisé, soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, n'en absorbe à aucune des températures comprises entre — 6° et le point auquel l'acide fondu commence à se ramollir.

IX. — *Cristallisation de l'acide borique hydraté.*

Il se présente habituellement sous la forme de paillettes incolores, transparentes et brillantes. Après avoir vainement cherché à en obtenir dans l'eau pure des cristaux mesurables, je l'ai vu se produire ainsi dans une liqueur faiblement acidulée par l'acide acétique et contenant, en outre, du nitrate d'argent. L'acide borique ne donne aucun précipité dans ces circonstances. La liqueur abandonnée dans un vase ouvert, à l'obscurité et à une température

variable de 15 à 25 degrés, s'évapore très-lentement. Au bout de quelque temps apparaissent au fond du vase ou adhérents à la surface terminale du liquide de beaux prismes hexagonaux transparents qui grossissent peu à peu. Ils atteignent jusqu'à 6 et 8 millimètres de longueur sur 2 millimètres d'épaisseur, et ne présentent aucune modification apparente. On trouve avec eux quelques paillettes de la forme ordinaire de l'acide borique. Les prismes présentent perpendiculairement à leurs arêtes latérales un clivage net et très-facile qui produit des sections hexagonales. Les cristaux, quoique formés dans une eau mère renfermant du nitrate d'argent, ne retiennent pas trace de métal après un lavage à l'eau froide ; c'est là de l'acide borique trihydaté, comme le montrent les nombres suivants :

	I.	II.	Calculé.
BoO^3	56,58	56,00	56,45
HO........	43,42	44,00	43,55
	100,00	100,00	100,00

Ainsi, comme cela se produit souvent du reste, ce sont les impuretés de la liqueur qui ont rendu dans ce cas la cristallisation plus facile.

L'hydratation de l'acide borique me paraît fournir le sujet d'une expérience propre à montrer dans un cours, d'une manière très-simple et frappante, le dégagement de chaleur produit dans certaines actions chimiques. En opérant, par exemple, sur 100 grammes d'acide borique et 125 grammes d'eau, on peut fondre en quelques instants un lingot d'alliage de Darcet placé au milieu du mélange, en même temps qu'il se dégage une grande quantité de vapeur.

SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DANS LA SÉRIE DES ALCOOLS ET DES ACIDES GRAS;

PAR M. E. DUCLAUX,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Lyon.

Simon (de Metz) [1] est le premier physicien qui ait publié des recherches suivies sur la tension superficielle des liquides autres que l'eau et des dissolutions salines. Il a constaté que les dissolutions saturées de chlorhydrate d'ammoniaque et des sulfates de potasse, de cuivre et d'oxydule de cuivre, s'élèvent, dans un tube capillaire, à une hauteur supérieure à celle qu'atteint l'eau. Comme les constantes de capillarité sont, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelles au produit de la densité du liquide par la hauteur soulevée, il résulte de l'observation de Simon que ces constantes sont, pour les dissolutions précitées, supérieures à celle de l'eau, et ce fait devient intéressant quand on songe que, parmi les liquides homogènes, c'est l'eau, c'est-à-dire la substance dont l'équivalent est le plus faible, qui a la tension superficielle la plus considérable.

Plus tard, Buliginski [2] étudia la loi de variation de la tension superficielle avec la concentration pour les solutions de salpêtre et de sel ammoniac. Si, avec lui, on appelle A la valeur de cette tension pour l'eau, G sa valeur pour une solution renfermant sous l'unité de poids g de sel et p d'eau, on a, pour exprimer la relation entre la concentration et la constante de capillarité, l'expression

$$G = A\,(p + gk),$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 5.
[2] *Pogg. Ann.*, t. CXXXIV, p. 440.

où k est un coefficient plus grand que l'unité, variable d'un sel à l'autre. Cette expression peut se transformer, en tenant compte de la relation

$$p + g = 1,$$

et devient alors

$$G = A + gA(k - 1),$$

ce qui prouve que, dans les limites des expériences de Buliginski, jusqu'à 25 pour 100 de sel, par exemple, dans le cas du chlorhydrate d'ammoniaque, la tension superficielle croît proportionnellement à la richesse centésimale de la solution. La loi de la variation est donc représentée par une ligne droite.

En étudiant le même sujet, M. Valson y a introduit une idée nouvelle, celle de compter les proportions de sel dissoutes non plus en poids, mais en poids équivalents. En dissolvant, par exemple, dans un litre d'eau, des poids de divers sels égaux à leur équivalent exprimé en grammes, il a trouvé, outre une loi dite *des modules*, qui n'a qu'une valeur secondaire, le fait intéressant que voici : c'est que les dissolutions ainsi préparées avec les chlorures, bromures, iodures, sulfates et nitrates de métaux divers avaient toutes même tension superficielle.

Cela rendait probable, d'une manière générale, l'existence d'une relation simple entre la tension superficielle et le poids équivalent des sels employés. Si, en particulier, la loi formulée par Buliginski est exacte pour ces diverses substances, les droites qui, pour chaque sel, représentent la loi de variation de la constante capillaire avec la concentration, doivent passer toutes par un même point, lorsqu'on porte comme abscisses non plus les proportions pondérales, mais les proportions équivalentes; comme elles partent aussi d'un même point, elles doivent se confondre, ce qui revient à dire que la loi de variation est la même pour toutes.

Cette conclusion vient d'être solidement établie par M. Quincke ([1]), qui, à la suite d'expériences multipliées sur les dissolutions de divers chlorures, a cru pouvoir formuler la loi suivante : « La cohésion (c'est le nom qu'il donne à la constante capillaire) croît à peu près proportionnellement au nombre d'équivalents des divers sels dissous dans 100 équivalents d'eau. »

Le mot *à peu près* est nécessaire, car les vérifications de la loi sont trop souvent approximatives. Elles ne se font pas bien pour les solutions concentrées, surtout celles de chlorure de calcium; elles pêchent aussi pour les dissolutions de perchlorure de fer. M. Quincke les trouve incorrectes, en outre, pour le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Pour ce dernier sel au moins, la chose est singulière; Buliginski, qui l'a étudié, donne pour lui une formule, du genre de celle que nous avons indiquée plus haut, et dans laquelle le coefficient de proportionnalité est, quand on fait la correction nécessitée par le changement de variable, à peu près identique à celui de la formule générale de même forme donnée par M. Quincke. D'après Buliginski, le sel ammoniac rentrerait donc dans la loi commune, tandis que, d'après M. Quincke, il n'y obéit pas. Lorsqu'on cherche la raison de cette contradiction, on s'aperçoit que M. Quincke a mesuré les tensions superficielles de ses liqueurs par deux méthodes différentes, celle des ascensions capillaires et celle des bulles liquides, et qu'ayant obtenu des résultats discordants, il adopte arbitrairement, en vertu d'idées préconçues, les nombres fournis par la seconde de ces méthodes, celle qui, comme nous le verrons bientôt, exige les mesures les plus délicates, celle au moins, si l'on veut n'envisager que le côté pratique, où les nombres bruts sont les moins concordants. Quand on prend au contraire, dans les expériences

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CLX, p. 6; 1877.

mêmes de M. Quincke, les nombres fournis par la mesure des hauteurs capillaires, le chlorhydrate d'ammoniaque ne diffère pas des autres chlorures.

La loi posée par M. Quincke paraît donc avoir un assez haut degré de généralité. Elle semble s'appliquer aussi aux solutions alcooliques. Il est permis de trouver pourtant qu'elle a une base trop étroite, soit parce que le nombre d'équivalents de sel en solution, qui forme la variable indépendante, est astreint à osciller dans des limites assez étroites, soit parce que la loi ne s'applique plus bien lorsque les solutions sont trop concentrées. Elle est néanmoins intéressante, et il est fâcheux qu'en elle se résume tout ce que la science possède d'établi sur la corrélation très-certaine entre la constante de capillarité et la composition chimique des liqueurs.

Les physiciens ont malheureusement été détournés des recherches sur les phénomènes capillaires par une très-fausse idée des difficultés qu'y rencontre l'expérimentation. En voyant des observateurs habiles ne pas s'accorder sur la vérification d'une loi simple comme celle de Jurin, et obtenir, dans des conditions identiques en apparence, des résultats tout à fait discordants, on a conclu à l'existence de causes d'erreurs inconnues, et par suite impossibles à éviter. Ces idées ont pu persister, tant qu'on ne s'est pas rendu un compte bien exact de la vraie nature et de la vraie localisation des forces agissantes; mais aujourd'hui qu'on sait qu'elles proviennent de la couche infiniment mince de liquide qui recouvre la surface libre, on s'explique toutes les difficultés qu'ont rencontrées les premiers expérimentateurs, et l'on apprend à les prévenir.

Pour le cas des tubes capillaires par exemple, la seule précaution à prendre pour avoir des mesures exactes et précises est de laver très-soigneusement le tube, de façon que le liquide le mouille bien et que l'angle de raccordement avec la paroi soit nul. En dehors de ces conditions,

toute mesure, avec quelque soin qu'elle soit faite, est incertaine, et par suite inutile. Mais on ne les réalise pas toujours avec la même facilité.

Avec l'eau et les liquides à forte tension superficielle, il suffit d'une trace imperceptible de matière grasse sur les parois, pour que celle-ci, s'étendant en couche mince sur la surface libre, diminue dans une proportion notable la hauteur soulevée. Si la surface capillaire reste quelque temps exposée à l'air, le niveau s'abaisse encore par suite du dépôt de poussière qui s'y produit, et dans laquelle il existe toujours des corpuscules graisseux, ainsi que le prouve le toucher gras de toutes les poussières un peu anciennes. Pour éviter ces causes d'erreur, il faut recourir au nettoyage exact des tubes, tel que Gay-Lussac le pratiquait, et faire la lecture de la hauteur soulevée, dès que l'équilibre s'est établi.

Avec les alcools, les éthers, les acides gras, les essences, et en général les dissolvants des matières grasses, les difficultés que je viens de signaler sont moins à craindre, d'abord parce que ces substances adhèrent mieux au verre, ensuite parce qu'elles redoutent moins l'influence des matières grasses, dont les tensions superficielles sont voisines des leurs. Mais, avec les corps de ces séries qui sont volatils, par exemple les alcools, il existe une autre cause d'erreur, c'est que leurs solutions aqueuses s'appauvrissent par évaporation. Dès lors leur tension superficielle augmente, et la colonne s'élève. Avec l'alcool méthylique, j'ai vu la hauteur capillaire augmenter en deux heures de $\frac{1}{10}$ de sa valeur. Avec les alcools de degré plus élevé, les pertes par évaporation sont moindres ; mais, comme la tension superficielle change très-rapidement avec la proportion d'alcool dissoute dans l'eau, les plus petites variations dans la composition de la couche superficielle se traduisent par une élévation très-sensible du niveau.

Pour se mettre à l'abri de ces deux sortes d'erreurs, on

peut employer plusieurs dispositifs; voici celui qui m'a paru le plus simple et le plus sûr. J'emploie un tube de thermomètre calibré, d'un diamètre voisin de $\frac{1}{10}$ de millimètre, de façon que la hauteur d'eau soulevée soit voisine de 15 centimètres. Avec un tube plus large, la sensibilité est trop faible; avec un plus étroit, la colonne, en s'élevant ou s'abaissant, subit des frottements qui l'entravent. Ce tube, usé en cône à sa partie supérieure, est assujetti à une potence commandée par une crémaillère. L'extrémité pointue pénètre à moitié dans une petite ampoule en verre soufflé, reliée par son autre bout à un tube étroit de caoutchouc, terminé par une poire élastique percée d'un trou : c'est avec cette poire qu'on manœuvre à distance le liquide dans lequel on fait plonger le tube capillaire après l'avoir bien nettoyé. On élève d'abord ce liquide au-dessus de son niveau, et on le laisse retomber. On s'arrange, au moyen de la crémaillère, de façon que le niveau soit voisin d'une des divisions que le tube porte extérieurement : cela est commode pour rendre toutes les expériences immédiatement comparables. Quand on en est arrivé là, on soulève une dernière fois le liquide, et l'on fait la lecture lorsque le niveau est devenu stationnaire.

Mais le niveau atteint est-il le niveau normal? Il est facile de s'en assurer. On se met d'abord à l'abri des erreurs qui pourraient provenir de l'imparfait nettoyage du tube, en soulevant celui-ci doucement au moyen de la crémaillère. La hauteur observée au cathétomètre ne change pas si le tube est propre. Il faudrait, pour arriver à ce résultat avec un tube sale, qu'il fût également malpropre et également mal mouillé dans les deux cas, chose tout à fait improbable, car les impuretés sont toujours très-minimes et très-locales, si ce tube a été bien nettoyé. Restent les erreurs qui pourraient provenir du changement de composition de la surface capillaire; on s'en affranchit en produisant, au moyen du jeu de la poire de

caoutchouc, un courant ascendant rapide dans le tube capillaire. Les gouttes qui viennent perler à l'extrémité supérieure tombent dans la dilatation ampullaire et en saturent l'air intérieur; quand on cesse d'aspirer, le liquidere tombe, et l'expérience n'est jugée bonne que lorsque, après deux opérations successives ainsi conduites, le niveau ne change pas. Si, avec cela, on opère dans une chambre à température constante, où le liquide étudié ait séjourné quelques heures, on peut admettre que l'on connaît bien la température de la colonne liquide, et ainsi se trouvent évitées ou réduites à leur minimum les principales causes d'inexactitude qui peuvent affecter ces expériences. Quand on est outillé et exercé, une observation ne demande pas plus de dix minutes, tout compris.

Ce procédé, le plus parfait au point de vue théorique, est supérieur, au point de vue pratique, à la méthode par les lames parallèles, où il y a de trop larges surfaces à nettoyer, et à la mesure des bulles liquides étalées sur un plan, où la couche superficielle est trop exposée au contact de l'air. Il peut tout aussi bien donner les valeurs absolues des tensions superficielles que leurs rapports pour des liquides divers. Mais, quand on ne recherche que ces rapports, on peut recourir à d'autres moyens qui, moins parfaits en théorie, sont d'une pratique plus aisée.

Tel est celui où l'on utilise les lois de l'écoulement par gouttes. Quand on fait écouler un liquide par un tube capillaire à parois épaisses, on sait que chacune des gouttes qui viennent perler à son extrémité se développe à l'intérieur d'une espèce de sac élastique qui se gonfle tant que la limite d'élasticité de ses parois n'est pas atteinte, et se brise après s'être creusé en gorge lorsqu'elle est dépassée. Il se produit sur le cercle de gorge des phénomènes assez difficiles à analyser; mais, tant que les gouttes restent dans de certaines conditions de similitude faciles à réaliser, l'expérience démontre que, pour un même liquide, les poids

des gouttes sont proportionnels aux circonférences ou aux diamètres des tubes desquels elles se détachent, et que pour un même tube et des liquides divers, les poids des gouttes sont proportionnels aux tensions superficielles de ces liquides.

C'est cette loi que l'on peut utiliser, soit en pesant les gouttes qui tombent, soit en mesurant le nombre de gouttes fournies par un volume donné de liquide de densité connue. Ces deux moyens reviennent évidemment au même; mais le second est plus commode, et c'est celui auquel je me suis arrêté. J'emploie un compte-gouttes du volume de 5 centimètres cubes, pourvu d'un orifice tel que, lorsqu'il est rempli d'eau distillée à la température de 15 degrés, cette eau, en s'écoulant, donne exactement 100 gouttes. Si avec un autre liquide de densité d, et dans les mêmes conditions, on trouve n gouttes, le rapport $\frac{100\,d}{n}$, qui est le rapport du poids des gouttes de ce liquide et d'eau, donne aussi le rapport des tensions superficielles de ces deux substances.

On voit l'avantage de la méthode. La surface du verre n'a pas besoin d'être d'une propreté absolue; il suffit qu'elle le soit assez pour qu'il y ait adhésion du liquide, ce qu'il est facile d'obtenir. La séparation ne se fait jamais qu'un peu au-dessous de la paroi solide, sur une surface capillaire toujours propre, fraîche, et sans cesse renouvelée. On supprime donc à la fois les incertitudes provenant du liquide et de la paroi.

Mais on ne gagne ces avantages qu'au prix de quelque incertitude sur l'application de la formule indiquée plus haut, et cette incertitude, l'expérience seule peut la faire disparaître. La théorie ne peut, en effet, indiquer que grossièrement les limites dans lesquelles la similitude des gouttes est assez grande pour qu'on puisse appliquer la loi que nous avons énoncée.

Or l'expérience montre que l'orifice capillaire de ma pipette fournit très-exactement les rapports $\frac{100\,d}{n}$ des tensions superficielles tant que n est compris entre 100, valeur qui convient à l'eau, et 140, chiffre voisin de celui de l'alcool à 10 degrés. On pourrait, pour aller au delà, prendre un orifice plus étroit pour assurer une similitude plus parfaite, et prendre alors comme terme de comparaison non plus l'eau, comme avec l'orifice le plus large, mais l'alcool à 10 degrés. Un orifice par lequel 4 centimètres cubes d'eau distillée donneraient 100 gouttes pourrait conduire depuis $n = 140$ jusqu'à $n = 300$, et l'on pourrait continuer de la même façon en prenant des orifices à section de plus en plus faible et des liquides de comparaison convenablement choisis. Mais il est plus commode et tout aussi sûr de n'avoir qu'un seul compte-gouttes, et de dresser, en comparant ses indications avec celles que fournit la méthode des tubes capillaires, une Table de correction, disant de combien les nombres de gouttes qu'il fournit diffèrent des nombres qu'il devrait fournir, si la similitude entre les gouttes existait à tous les degrés de l'échelle.

Avec le compte-gouttes dont je me sers, et tous ceux qui pourraient être construits dans les mêmes dimensions, voici ce qu'il faut retrancher des nombres trouvés par expérience pour avoir les nombres théoriques, ceux qu'il faut faire entrer dans le calcul du rapport $\frac{100\,d}{n}$:

Jusqu'à 140 gouttes,	on retranche	0 gouttes.
De 140 à 145	»	0,5
145 à 150	»	1
150 à 155	»	1,5
155 à 160	»	2
160 à 170	»	2,5
170 à 180	»	3
180 à 190	»	4

De 190 à 200 gouttes,	on retranche	5 gouttes.	
200 à 210	»	6	
210 à 220	»	7	
220 à 230	»	8,5	
230 à 240	»	10	
240 à 250	»	11	
250 à 260	»	12	
260 à 280	»	13	
280 à 300	»	14	

et ainsi de suite, en retranchant une goutte de plus pour chaque vingtaine de gouttes au delà de 300. La correction est, on le voit, toujours assez faible, et au delà de 300 gouttes n'a pas besoin d'être connue à plus d'une unité près. Une erreur d'une goutte, dans ces limites, n'affecte que la troisième décimale du rapport des tensions, décimale qui est toujours incertaine, quel que soit le procédé employé.

Lorsqu'on veut se dispenser de compter les gouttes, ce qui est d'ailleurs plus facile et moins rebutant qu'on ne pense, on peut se servir d'un petit appareil facile à construire, et qui se compose d'un simple tournebroche dont l'axe moteur et l'axe résistant portent chacun une large poulie de caoutchouc durci ou de carton comprimé. Entre ces deux poulies est entraînée une bande de papier, enroulée au préalable sur une troisième poulie placée, à la même hauteur, à une certaine distance. Au-dessus de la portion horizontale de cette bande, on dispose le compte-gouttes sur un support convenable, de façon que les gouttes soient reçues et emportées par le ruban de papier qui se déroule. On trouve chez les marchands de papiers peints des rouleaux de papier non collé que l'on découpe de la largeur convenable, et qui conserve assez longtemps la trace des gouttes reçues pour qu'il soit possible de les compter aussitôt l'écoulement terminé. Si l'on veut en garder une trace plus durable, on peut, avec les liquides aqueux, frotter d'abord le papier avec un mélange de noix

de galle pulvérisée et de sulfate de fer desséché, qui donne une tache d'encre en chaque point mouillé. Avec les liquides ne renfermant pas d'eau, on pourrait trouver dans chaque cas, s'il était nécessaire, un phénomène analogue, conduisant au même résultat.

C'est surtout par ce procédé du compte-gouttes qu'ont été faites les expériences dont je vais rapporter les détails. J'indiquerai, à propos de chaque corps étudié, quand cela sera nécessaire, les moyens que j'ai employés pour le préparer à l'état de pureté, et je donnerai la Table de correspondance entre les densités, les nombres de gouttes et les tensions superficielles de ses divers mélanges avec l'eau. Les nombres de gouttes indiqués sont les nombres réels, ceux qu'on obtient dans le compte-gouttes de 5 centimètres cubes. La connaissance de ce nombre de gouttes fournit un moyen de dosage très-précis, de beaucoup supérieur, surtout pour les alcools à équivalent élevé, à celui que pourrait fournir l'étude des densités. Les tensions superficielles peuvent se conclure des nombres de gouttes indiqués, en leur faisant subir la correction signalée plus haut.

I. — Série des alcools.

1° *Alcool méthylique.*

L'alcool était celui du commerce, purifié par les procédés connus. Il bouillait à 66 degrés exactement, et sa densité était de 0,7995 à 15 degrés. J'en ai fait avec l'eau des mélanges divers, auxquels j'ai été surpris de ne pas trouver les densités assignées par M. H. Sainte-Claire Deville, et ce fait m'a inspiré quelques doutes sur la pureté de mon alcool, que je n'avais éprouvée que par son point d'ébullition et sa densité, deux caractères fort incertains, on le sait, mais qui sont encore, parmi les constantes physiques les plus facilement mesurables, ceux qui fournissent les meilleures indications. Je crois qu'on pourra y substituer,

avec grand avantage, la mesure de la tension superficielle, beaucoup plus variable, d'un alcool à l'autre, lorsqu'on emploie les mélanges aqueux, qu'une autre propriété physique quelconque.

Lorsqu'on a des doutes sur la pureté d'une substance volatile, il n'y a qu'à la distiller, et à essayer, au point de vue de la tension superficielle, les premières et les dernières portions. Ce n'est que dans des cas tout à fait exceptionnels que les deux corps dont elle pourrait être formée passeraient d'un bout à l'autre de la distillation, en proportions constantes. En fractionnant les produits et en les étudiant au compte-gouttes, soit tels quels, soit après les avoir mélangés avec l'eau en proportions déterminées, on voit avec la plus grande facilité si le liquide examiné est homogène, ou si c'est un mélange. Pour donner une idée de la sûreté de cette méthode, je dirai que je n'ai pas réussi à trouver dans le commerce ou à préparer par fermentation un acide butyrique résistant à cette épreuve, et que je crois que cet acide tout à fait pur est encore inconnu.

L'alcool méthylique dont je me suis servi s'est au contraire montré tout à fait pur. Je ne peux donc que constater le désaccord qui existe entre mes nombres et ceux de M. H. Sainte-Claire Deville: Voici ceux que j'ai obtenus :

Alcool pour 100 en volumes.	Densité.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
1.....	»	104	0,962
2.....	0,9971	107	0,932
3.....	»	110	0,905
4.....	»	113	0,880
5.....	0,9929	116	0,856
6.....	»	118,5	0,840
7.....	»	120,5	0,824
8.....	»	123	0,806
9.....	»	125	0,793

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
10.....	0,9879	127	0,777
15.....	»	138	0,710
20.....	0,9742	147,5	0,660
25.....	»	157,5	0,620
30.....	»	166	0,590
35.....	»	174,5	0,560
40.....	0,9500	182,5	0,530
45.....	»	189	0,508
50.....	0,9345	196	0,488
60.....	0,9234	207,5	0,458
70.....	»	219	0,425
80.....	0,8713	230	0,392
90.....	0,8462	247	0,360
100.....	0,7995	277	0,302

Lorsqu'on traduit sur une courbe les résultats relatifs à la tension superficielle, on remarque un point d'inflexion au voisinage de l'alcool à 70 degrés, et la courbe se relève même beaucoup au voisinage de l'alcool absolu. Il ne faut pas s'en étonner. A la température d'ébullition correspond une tension superficielle nulle, et les corps très-volatils à la température ordinaire, comme l'esprit-de-bois pur, doivent avoir une tension superficielle d'autant plus faible qu'ils sont plus voisins de leur point d'ébullition.

2° *Alcool ordinaire.*

Les moyens d'obtenir cet alcool, à l'état pur, étant bien connus, je n'y insisterai pas. Voici les nombres que j'ai obtenus.

Alcool p. 100 en volumes.	Densités.	N. de gouttes à 15°.	Tensions superficielles.
1.....	0,9985	107	0,933
2.....	0,9970	113	0,830
3.....	0,9956	118	0,775

Alcool p. 100 en volumes.	Densités.	N. de gouttes à 15°.	Tensions superficielles.
4.....	0,9942	122,5	0,812
5.....	0,9929	126,5	0,785
6.....	0,9916	130,5	0,760
7.....	0,9903	134	0,740
8.....	0,9891	137,5	0,720
9.....	0,9878	140,5	0,700
10.....	0,9867	144	0,682
11.....	0,9855	147	0,665
12.....	0,9844	150	0,650
13.....	0,9833	153,5	0,637
14.....	0,9822	157	0,625
15.....	0,9812	160	0,615
20.....	0,9763	176	0,568
25.....	0,9711	195	0,527
30.....	0,9657	205	0,490
35.....	0,9594	216	0,465
40.....	0,9523	226	0,440
45.....	0,9440	235	0,425
50.....	0,9348	243	0,410
60.....	0,9141	251	0,382
70.....	0,8907	256	0,365
80.....	0,8645	259	0,350
90.....	0,8346	261	0,338
100.....	0,7947	270	0,302

La courbe des tensions, et surtout celle du nombre de gouttes, ont une tendance manifeste à se relever, au voisinage de l'alcool pur, mais les titres alcooliques, pour lesquels ce fait se produit, sont beaucoup plus élevés que pour l'alcool méthylique, l'alcool ordinaire étant moins volatil.

3° *Alcool isopropylique.*

L'alcool que j'ai étudié avait, à 15 degrés, une densité de 0,797 et bouillait d'une façon continue à 83 degrés, à la

pression de $0^m,740$. Il était miscible à l'eau en toutes proportions; toutefois, la liqueur se troublait un peu au voisinage de l'alcool à 40 degrés. Le fait ne me paraît pas dû à une impureté quelconque; car, en soumettant cet alcool à l'épreuve délicate dont j'ai parlé à propos de l'alcool méthylique, je n'ai pas trouvé de différences sensibles entre les premiers et les derniers produits de la distillation.

Toutefois, je ne considère les tensions superficielles du tableau ci-dessous, comme définitivement établies, que jusqu'au voisinage de 40 degrés. Au-dessus de ce titre, il n'y a guère que celle de l'alcool absolu sur laquelle je puisse compter.

Voici les nombres obtenus:

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
5.......	0,9934	146	0,680
10.......	0,9868	172	0,574
18,2.....	0,9787	208	0,484
25.......	»	225	0,430
30.......	0,9605	243	0,395
40.......	0,9477	277	0,351
60.......	0,9064	281	0,330
80.......	0,8584	»	»
100.......	0,797	278	0,300

La tension superficielle diminue notablement ici quand on passe de l'eau pure aux alcools à faible titre. Nous allons voir cet effet s'accuser de plus en plus.

4° *Alcool isobutylique.*

Cet alcool est assez facile à obtenir pur. Celui dont je me suis servi bouillait et passait tout entier à la distillation à la température de 107 degrés. Il avait une densité de 0,8064 à 15 degrés.

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
0,2.....	»	107,5	0,930
0,4.....	»	115,5	0,866
0,6.....	»	123	0,813
0,8.....	»	129,5	0,775
1.......	»	135	0,742
1,5.....	»	147	0,680
2.......	»	157	0,640
2,5.....	0,9950	168	0,600
3.......	»	177	0,572
4.......	»	193	0,525
5.......	0,9930	209	0,489
6.......	0,9915	224	0,455
7.......	»	239	0,430
8.......	»	255	0,410
9.......	»	270	0,386
10.......	0,9875	286	0,370

5° *Alcool amylique.*

L'alcool que j'ai employé, vendu comme pur dans le commerce, a été redistillé sur de la potasse pour le séparer de l'éther œnanthique qui le souille quelquefois, et l'on n'a recueilli que ce qui a passé entre 127 et 130 degrés. Le liquide obtenu a ensuite été redistillé, et l'on n'a employé que la portion bouillant entre 128 et 129 degrés. La densité était, à 15 degrés, de 0,8148. Je n'ai pu le dissoudre dans l'eau en proportions supérieures à 4 pour 100, et encore la solution obtenue n'était-elle limpide qu'à 10 ou 11 degrés; elle se troublait quand la température remontait à 15 degrés, et quelques gouttes d'alcool aqueux se réunissaient à sa surface. Voici les nombres qui se rapportent à cet alcool :

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
0,1.....	»	111	0,900
0,2.....	»	120,5	0,830
0,3.....	»	128,5	0,775

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
0,4.....	»	137	0,730
0,5.....	0,9994	144,5	0,695
0,6.....	»	150	0,668
0,7.....	»	156	0,645
0,8.....	»	161,5	0,625
0,9.....	»	166,5	0,610
1,0.....	0,9988	171,5	0,594
1,2.....	»	181,5	0,563
1,4.....	»	189	0,538
1,6.....	»	199	0,515
1,8.....	»	207,5	0,495
2,0.....	0,9975	215,5	0,479
2,5	»	235	0,441
3.......	0,9966	254	0,408
3,5.....	»	274	0,380
4,0.....	0,9955	291	0,358

On voit ici combien les plus faibles traces d'alcool amylique abaissent la tension superficielle de l'eau. Cet effet est encore plus remarquable avec l'alcool caprylique.

6° *Alcool caprylique.*

Il est très-difficile, sinon impossible, de préparer ce corps à l'état absolument pur. Celui que j'ai employé bouillait au voisinage de 107 degrés et avait pour densité 0,817. Sa solubilité dans l'eau était très-faible, mais il est difficile de la mesurer; si l'on ajoute à de l'eau un poids déterminé d'alcool, et qu'on agite, une partie de l'alcool reste fixée en couche mince sur la surface de l'eau et les parois du flacon, et il est difficile de savoir le moment où elle a complétement disparu. On n'a qu'un seul moyen d'en être averti, c'est de mesurer la tension superficielle des diverses liqueurs qu'on obtient en ajoutant à un poids déterminé d'alcool des volumes d'eau de plus en plus grands. Quand cette tension commence à diminuer, c'est

que tout l'alcool est dissous et que l'eau qu'on a ajoutée en dernier lieu n'a servi qu'à étendre la dissolution primitive au lieu de se saturer, comme les portions précédentes, aux dépens de l'alcool en excès. J'ai trouvé ainsi que la solubilité maximum de cet alcool correspondait à $1^{cc},6$ par litre d'eau; en étendant d'eau cette solution saturée, j'ai obtenu des liqueurs de titres divers qui m'ont donné les résultats suivants :

Alcool pour 100 en volumes.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
0,015..........	125	0,800
0,03..........	143	0,700
0,04..........	153	0,660
0,05..........	160	0,633
0,06..........	167	0,606
0,08..........	183	0,545
0,10..........	197	0,521
0,12..........	209	0,495
0,15..........	230	0,452
0,16..........	235	0,444

On voit combien il faut peu d'alcool caprylique pour abaisser notablement la tension superficielle de l'eau. L'influence des alcools de degré supérieur est encore plus grande, mais ils sont beaucoup moins solubles; ils sont très-difficiles à obtenir à l'état pur, et je n'ai pas poussé plus loin cette étude. Il me reste à parler maintenant de la série des acides gras.

II. — ACIDES GRAS.

1° *Acide formique.*

Je me suis servi, pour préparer les dissolutions peu concentrées, de l'acide du commerce, qui est généralement le prétendu hydrate à 56 pour 100 $C^2H^2O^4 + 4HO$. Celui

que j'ai employé bouillait assez régulièrement à 105°,5 et avait une densité de 1,130 à 15 degrés.

J'ai déterminé la tension superficielle de l'acide pur au moyen d'un échantillon préparé par le procédé de M. Berthelot, mais dont je n'avais pas des quantités suffisantes pour étudier les solutions concentrées.

Acide pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
6,7.....	1,019	114	0,894
13,5. ...	1,038	125	0,830
20,0.....	»	134,5	0,789
26,5.....	1,071	142,5	0,751
33,5.....	»	150	0,725
40,0.....	1,105	158	0,705
45,0.....	»	163,5	0,685
53,0.....	1,130	173	0,665
100,0.....	»	238	0,534

Cet acide, le premier de la série, fait très-peu varier la tension superficielle de l'eau. L'effet va encore ici être d'autant plus marqué que nous aurons affaire à des corps d'équivalent plus élevé.

2° *Acide acétique.*

Je n'ai aucun détail particulier à donner sur ce corps, que l'on peut obtenir dans le commerce tout à fait pur et en aussi grandes quantités qu'on le désire. Voici les nombres qui s'y rapportent :

Acide pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
1.....	1,001	106,5	0,940
2.....	1,002	111,5	0,901
3.....	1,004	115,5	0,869
4.....	1,0055	119,5	0,841
5.....	1,0075	123	0,819

Acide pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
6.....	1,009	126	0,800
7.....	1,0105	129	0,782
8.....	1,0125	132	0,767
9.....	1,0145	134,5	0,754
10.....	1,0155	137	0,741
20.....	1,0275	159,5	0,644
30.....	1,041	177	0,587
40.....	1,0515	192	0,547
50.....	1,060	206	0,514
60.....	1,067	217	0,503
70.....	1,070	230	0,483
80.....	1,073	247	0,456
90.....	1,073	264	0,429
100.....	1,0635	279	0,396

La courbe des tensions superficielles, qui est très-régulière d'allures avec tous les corps un peu éloignés à la température ordinaire de leur point d'ébullition, subit une flexion sensible avec l'acide acétique dans toute la région comprise entre 40 et 90 d'acide pour 100 de mélange. C'est précisément la région dans laquelle se produit aussi l'augmentation anomale de densité des dissolutions aqueuses, qui donne un maximum de densité au voisinage de l'acide à 80 pour 100 en volume. Les deux faits sont évidemment corrélatifs, mais la corrélation est difficile à expliquer dans l'état actuel de la science. Je me contente de signaler cette particularité. J'aurai à y revenir quand nous arriverons aux conclusions à tirer de l'ensemble de ces mesures.

3° *Acide butyrique.*

J'ai étudié des acides butyriques de diverses provenances, les uns fournis par des fermentations butyriques normales, les autres obtenus dans la fabrication des bou-

gies stéariques. Je n'en ai pas trouvé qui ne fût mélangé d'une petite quantité d'acide valérianique en proportions trop faibles pour être appréciables à l'analyse organique, mais pas assez petites pour échapper au contrôle de la distillation fractionnée, combinée, comme je l'ai indiqué plus haut, avec l'étude de la tension superficielle. L'acide valérianique fait varier celle de l'eau beaucoup plus qu'un volume égal d'acide butyrique, et, comme il passe le premier à la distillation, il est assez facile d'en déceler la présence. Toutefois, la marche de la distillation est, comme je le montrerai dans un autre travail, trop peu différente chez ces deux acides pour fournir un moyen de séparation. Leurs autres propriétés, et même celles de leurs sels, sont aussi trop semblables pour permettre facilement de les isoler lorsqu'on ne dispose pas d'une masse considérable de produits. Je n'ai pu, pour ma part, obtenir de l'acide butyrique pur en quantité suffisante pour préparer des dissolutions dont le titre dépassât 4 pour 100. Cette faible quantité produit heureusement une variation notable de tension superficielle, ainsi qu'on va le voir.

Pour les titres supérieurs inscrits au tableau ci-dessous, ils ont été obtenus au moyen d'un alcool renfermant encore un peu d'acide valérianique. Ils donnent par conséquent un nombre de gouttes trop élevé, et ont une tension trop faible, mais d'une quantité qui ne dépasse certainement pas deux unités de la seconde décimale.

Acide pour 100 en volumes.	Densité.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
0,5....	»	120	0,838
1......	»	133	0,752
2......	1,001	153	0,655
3......	»	170	0,589
4......	1,002	184	0,544
5......	»	196	0,51

Acide pour 100 en volume.	Densité.	Nombre de gouttes.	Tension superficielle.
6......	1,003	208	0,48
7......	»	217	0,46
8......	1,005	227	0,44
9......	»	236	0,42
10......	1,006	243	0,41

Je ne donne pas les nombres relatifs à des titres plus élevés; ceux que j'ai obtenus ne méritent aucune confiance, à cause du mélange d'acide valérianique. Ce n'est que pour des solutions très-concentrées que cet acide, dont la tension superficielle, lorsqu'il est pur, est voisine de celle de l'acide butyrique, n'intervient pas pour modifier notablement les nombres relatifs à ce dernier acide. J'ai trouvé que celui que j'ai employé, avec une densité de 0,9672, donnait 274 gouttes et avait par suite une tension superficielle égale à 0,370.

Il est remarquable que les solutions aqueuses de cet acide présentent, comme celles de l'acide acétique, un maximum de densité qui est d'environ 1,007 au voisinage de 20 pour 100 en volume.

Je n'ai pas étudié d'acides gras supérieurs, parce que les moyens de les préparer, à l'état pur, font complétement défaut, et que les mesures que j'avais à faire sont trop précises pour pouvoir s'accommoder d'une impureté quelconque, surtout provenant d'acides à équivalent élevé, dont il suffit de quantités très-faibles pour faire varier notablement la tension superficielle de l'eau. La série des acides gras présente en effet le même phénomène que celle des alcools. Les termes d'un ordre élevé exercent, à quantités égales, une influence qui va en grandissant avec le poids moléculaire. Voici ce qui le prouve : si, pour avoir des nombres comparables, on part de dissolutions très-étendues, renfermant par exemple par litre $\frac{1}{100}$ d'équivalent ($O = 100$),

voici ce que donnent les liquides obtenus, au compte-gouttes, à 15 degrés :

Eau pure	100
Acide formique	101
» acétique	105
» propionique (du cyanure d'éthyle)	113
» butyrique (impur)	152
» valérianique (de la racine de valériane)	183
» caproïque (bouillant à 200 degrés)	263

Le peu de solubilité des acides supérieurs fait qu'ils se dérobent à cette étude, mais la loi reste la même. La dissolution saturée d'acide caprique ne renferme pas plus de $0^{gr},4$ de cet acide par litre, et donne 133,5 gouttes, ce qui lui donne une tension superficielle égale à 0,75, la même que celle de la dissolution d'acide formique à 27 pour 100 d'acide.

CONCLUSIONS.

Il ne nous reste plus, pour terminer, qu'à tirer des études qui précèdent les conclusions qu'elles comportent. Ces conclusions peuvent se formuler d'une façon très-simple.

Si l'on construit les courbes des tensions superficielles des corps étudiés, en prenant pour ordonnées les valeurs données de ces tensions et pour abscisses les proportions centésimales, en volume, du corps auquel elles se rapportent, on voit d'abord que toutes ces courbes ressemblent à des paraboles plus ou moins allongées, ou plus exactement à la courbe exponentielle $y = K(e^x - 1)$. Il n'y a d'exception que pour la courbe de l'alcool méthylique, qui présente un point d'inflexion dont nous savons la raison d'être, et celle de l'alcool ordinaire, qui, pour les mêmes raisons, s'infléchit un peu au voisinage de l'alcool absolu, très-volatil aussi.

Une étude plus approfondie montre ensuite que les valeurs de x qui, dans les diverses séries de dissolutions, correspondent à une même valeur de y, sont proportionnelles

entre elles dans la série des alcools et celle des acides gras. Voici, pour le démontrer, un tableau où l'on a calculé pour des mêmes valeurs de y prises tout le long de l'échelle, les rapports des valeurs de x calculés en prenant pour terme de comparaison l'alcool amylique, celui de tous les alcools faciles à préparer à l'état pur, qui abaisse le plus la tension superficielle de l'eau.

Valeur des tensions.	A. méthyl. / A. amyl.	Alc. éthyl. / Alc. amyl.	Alc. propyl. / Alc. amyl.	Alc. butyl. / Alc. amyl.	Alc. capryl. / Alc. amyl.
0,90...	33	16	»	2,7	»
0,85...	34	17	»	2,8	»
0,80...	34	18	9,1	2,8	0,057
0,75...	33	18	»	»	»
0,70...	33	18	»	2,8	0,061
0,65...	31	17	»	2,6	»
0,60...	»	18	9,3	2,6	0,063
0,55...	»	16	»	2,6	»
0,50...	»	16	»	2,6	0,064
0,45...	»	16	»	2,6	»
0,40...	»	16	9,3	2,6	»

On n'a pas poussé au delà du terme 0,40 la vérification pour l'alcool méthylique, à cause du voisinage du point d'inflexion. Pour les autres alcools, la concordance est remarquable, et l'augmentation de tous les nombres entre les termes 0,85 et 0,70 semblerait indiquer qu'entre ces limites la tension superficielle de l'alcool amylique a été évaluée un peu trop bas.

Pour la série des acides gras, on a calculé les nombres en les rapportant à l'acide acétique, à cause de l'état d'impureté relative des termes supérieurs.

Valeur des tensions.	Acide formique. / Acide acétique.	Acide butyrique. / Acide acétique.
0,90.....	2,9	0,10
0,85.....	3,1	0,10
0,80.....	3,0	0,11

Valeur des tensions.	Acide formique. / Acide acétique.	Acide butyrique. / Acide acétique.
0,75.....	3,0	0,12
0,70.....	2,9	0,10
0,65.....	3,0	0,10
0,60.....	»	0,10

On est donc autorisé à poser la loi suivante : Si, avec les divers alcools ou les divers acides gras, on compose des dissolutions à des titres variés, et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'alcool ou d'acide qu'elles renferment seront entre elles dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension.

En d'autres termes, si $x = f(y)$ est l'équation de la courbe des tensions pour un corps donné, $x = kf(y)$ sera l'équation pour un autre corps, k étant donné par les tableaux qui précèdent. En d'autres termes encore, la fonction inconnue de y, qui entre dans l'expression ci-dessus, est la même pour tous les corps d'une même série, et ne se modifie de l'un à l'autre que par l'introduction d'un coefficient constant, caractéristique de chaque corps.

J'ai cherché en vain une relation entre ce coefficient et le poids équivalent de la substance. Peut-être mon insuccès tient-il à ce que je n'ai pu comparer des corps de la même série, car je n'ai eu à ma disposition que de l'alcool isopropylique et isobutylique, tandis que les autres alcools étaient de la série normale. Je me suis assuré que la tension superficielle était une des constantes physiques qui distinguent les corps des deux séries. Il y a là une étude à faire.

Quoi qu'il en soit des résultats à rencontrer dans cette voie, la loi qui précède est établie sur une base plus large qu'aucune des lois analogues formulées jusqu'ici. Il ne s'agit plus en effet de reconnaître la même tension superficielle à des dissolutions dont les richesses en sel et les densités sont voisines, et dont les constantes de capillarité

s'éloignent peu de celles de l'eau. Nous avons opéré sur des liquides où ces tensions sont comprises entre 1 et 0,4, dont les densités pour une même tension varient de $\frac{1}{4}$ de leur valeur, et dont les teneurs en substances actives sont très-différentes. Si l'on compare, en effet, les termes extrêmes de la série, on verra que, pour produire une tension superficielle égale à 0,65 par exemple, il faut prendre des dissolutions renfermant par litre 210 centimètres cubes d'alcool méthylique et seulement $0^{cc},3$ d'alcool caprylique, et ces nombres sont entre eux comme 1 et 700.

La loi ne semble pas se borner d'ailleurs aux mélanges binaires, et j'ai trouvé qu'elle s'applique aux mélanges ternaires, pourvu qu'on réalise chez ceux-ci des conditions qui les rendent comparables. Si, par exemple, on compose des dissolutions des divers acides gras renfermant chacun par litre un équivalent d'acide, et si l'on mélange ensuite en proportions différentes ces diverses dissolutions, on obtiendra des liqueurs dont l'acidité totale sera la même, mais proviendra de quantités variables des acides employés. Ces dissolutions ont des tensions superficielles qui varient entre celles des liqueurs normales qui ont servi à les former, tensions qui, comme nous l'avons vu plus haut, sont très-différentes. On peut donc dresser pour elles des courbes de tension en prenant pour abscisses les proportions de l'un des acides dans le mélange, absolument comme tout à l'heure nous prenions la proportion de substance active dans sa dissolution dans l'eau. Si l'on compare ces courbes entre elles, on trouve encore un rapport constant entre les valeurs des abscisses qui correspondent à une même ordonnée.

Je montrerai dans un autre travail quel profit on peut retirer de cette variation des tensions pour calculer approximativement la proportion des acides gras dans le mélange. J'aurais, pour le faire ici, à m'écarter trop de mon sujet, et à lui faire quitter le terrain de la Physique pure, sur lequel je tiens à le laisser.

MÉMOIRE
SUR LA FORMATION DES OUTREMERS ET LEUR COLORATION;

PAR M. E. GUIMET.

Lorsque l'on suit les phases de la cuisson de l'outremer, tel que l'a préparé J.-B. Guimet et tel qu'on le prépare généralement de nos jours, on observe diverses colorations qui se succèdent l'une à l'autre dans l'ordre suivant :

Brun.
Vert.
Bleu.
Violet.
Rose.
Blanc.

Ces couleurs sont le résultat de l'oxydation successive du mélange primitif de kaolin, de soufre et de carbonate et sulfate de soude destiné à préparer l'outremer.

En effet, lorsque le four qui contient les creusets renfermant le mélange commence à rougir, le soufre fond et produit immédiatement avec la soude des polysulfures.

Les corps qui se forment alors présentent des colorations diverses, mais sont tellement instables en présence de l'air et de l'eau qu'on ne peut les définir. Ils paraissent, du reste, ne devoir leur coloration qu'aux sulfures qui imprègnent la masse.

Le premier produit stable est le brun; il apparaît au moment où, le four s'échauffant davantage, on voit sortir des creusets des flammes bleues, indices de la combustion du soufre se transformant en acide sulfureux.

Lorsque les flammes ont cessé d'apparaître, cette transformation est achevée; si l'on retire un creuset du four, il est rempli d'une matière verte.

La température étant arrivée à 700 degrés, le bleu commence à se former.

Si à ce moment on continue le chauffage en laissant, comme précédemment, entrer de l'air en excès, la matière prend une nuance violette, puis rouge ou plutôt rose, et enfin l'outremer devient blanc.

Cet outremer blanc, mélangé avec un peu de charbon et chauffé au rouge, reproduit, selon la quantité de charbon ajoutée, du rose, du violet, du bleu, du vert ou du brun.

On peut aussi, en prolongeant ce chauffage et par conséquent l'oxydation, faire redescendre à l'un de ces produits dérivés du blanc tous les termes de la série et transformer par exemple le brun en vert, bleu, rose et blanc.

Le même fait s'observe avec un mélange de sulfate de soude, de kaolin et de charbon, qui se comporte comme l'outremer blanc mélangé de charbon.

En remplaçant le charbon par l'hydrogène, le sel ammoniac, ou tout autre corps réducteur, on obtient les mêmes résultats.

Ces faits semblent bien indiquer que la marche de la coloration suit celle de l'oxydation. Nous allons en trouver des preuves dans l'examen des produits dans les différentes périodes du chauffage.

CARACTÈRES DES OUTREMERS.

Ces couleurs, au sortir du creuset, contiennent une partie insoluble, qui est la matière colorante, et une partie soluble, qui comprend les produits éliminés de la combinaison.

Nous allons indiquer dans un tableau les divers caractères de ces outremers colorés et ceux de leurs eaux de lavage.

Brun et vert.

RÉACTIONS DE LA MATIÈRE COLORANTE.

Chauffés au rouge sombre au contact de l'air, se transforment en bleu.

Traités par les acides étendus, dégagent de l'hydrogène sulfuré. Il se forme un dépôt de soufre et le produit devient blanc.

RÉACTIONS DES EAUX DE LAVAGE.

Eaux *alcalines* fortement colorées par des polysulfures de sodium qui se transforment peu à peu en hyposulfites incolores; les acides y déterminent un abondant précipité de soufre et un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Bleu parfait.

Traité par les acides étendus, dégage de l'hydrogène sulfuré mélangé à de l'acide sulfureux; il se forme un dépôt de soufre et le produit devient blanc.

Eaux *neutres* ne contiennent que du sulfate de soude avec des traces d'hyposulfites.

Le violet, étant un mélange *mécanique* de bleu et de rose, participe aux propriétés de ces deux outremers.

Rose et blanc.

Traités par les acides étendus, ne dégagent que de l'acide sulfureux; il se dépose du soufre et le produit devient blanc.

Eaux *acides :* l'acidité est produite par un acide et non par un sel à réaction acide; les eaux ne contiennent plus que des sulfates sans traces d'hyposulfites, elles contiennent de l'alumine.

Il se produit, dans ce cas, un phénomène remarquable: le fer, dont le kaolin contient toujours une petite quantité, et qui, jusqu'à présent, était resté insoluble, mêlé à la matière colorante, le fer, disons-nous, apparaît dans les

eaux de lavage qu'il colore fortement en jaune brun, et se précipite rapidement à l'état de sous-sel d'un jaune ocreux. La chaleur produit immédiatement ce dédoublement. Si, lorsque le fer est précipité, on traite les eaux de lavage par l'ammoniaque, il se précipite une quantité considérable d'alumine.

PRODUCTION DE LA MATIÈRE COLORANTE.

Examinons maintenant comment s'opère le passage d'une couleur à l'autre.

La transformation du brun en vert n'a pas encore pu être étudiée suffisamment par des méthodes de laboratoire : nous ne pouvons donc pas en parler ici.

TRANSFORMATION DU VERT EN BLEU.

Dans l'état actuel de la Science, on peut dire que tous les travaux faits pour établir une différence dans la composition élémentaire entre le vert et le bleu obtenu par le grillage de ce vert n'ont abouti qu'à prouver sous ce rapport l'identité absolue de ces deux produits.

Il n'existe pas $\frac{1}{100}$ de différence dans la proportion des éléments qui constituent ces deux corps. Or l'oxygène n'a pas été dosé : le changement de couleur ne peut donc provenir que d'un changement d'état des composés sulfurés, changement produit sous l'influence de l'oxygène.

TRANSFORMATION DU BLEU EN ROSE.

Il y a, dans ce cas, une véritable différence entre ces deux corps.

Nous avons vu, par l'examen des eaux de lavage, que de l'alumine était rendue soluble ; les analyses démontrent que les proportions de soude et de soufre n'ont pas changé sensiblement.

Nous nous trouvons donc en présence d'un outremer contenant une plus grande quantité de silice, et l'on a souvent attribué la coloration rose à un excès de silice.

Il n'en est rien. Si l'on prend, en effet, de l'outremer rose, débarrassé par un lavage soigné de toute l'alumine éliminée pendant la transformation du bleu en rose, cet outremer, qui contient un excès de silice, chauffé avec du charbon, se transforme en un outremer bleu qui contient la même quantité de silice et d'alumine que l'outremer rose avant cette transformation.

C'est donc par une oxydation que la coloration rose est obtenue, et l'on vérifie ainsi les conséquences que faisaient prévoir les caractères chimiques de ce produit (absence de dégagement d'hydrogène sulfuré lors du traitement par les acides, etc.).

Nous supposons que c'est l'acide sulfurique, dont la production succède à l'acide sulfureux pendant la réaction, qui désagrége le produit en formant un sulfate d'alumine soluble : c'est aussi cet acide qui favoriserait la formation du rose.

D'après les caractères indiqués pour ces différentes couleurs, nous pouvons définir ainsi les outremers : « Les outremers sont des produits insolubles, composés de silice, d'alumine, de soude, de soufre et d'oxygène ; traités par les acides étendus, ils se décolorent, et cette décoloration est accompagnée d'un *dépôt de soufre* et du dégagement d'un *composé acide du soufre* ».

DU ROLE DE CHACUN DES CONSTITUANTS DE L'OUTREMER.

Oxygène. — Nous lui attribuons, d'après les expériences ci-dessus, la production de la couleur, et il paraît aujourd'hui démontré qu'en son absence les sulfures ne peuvent former d'outremers ; il faut la présence d'hyposulfites pour la production d'une couleur *stable*.

Soufre. — Avec les mêmes proportions des autres constituants, peu de soufre donne un bleu clair, et plus la dose est augmentée, plus le bleu devient foncé. Toutefois, lorsque l'on est arrivé à une certaine nuance, qui dépend des proportions des autres corps dans le mélange, tout l'excès de soufre que l'on pourrait introduire serait éliminé, soit par volatilisation, soit à l'état de sulfate de soude.

Soude. — La proportion de soude est toujours la même dans les outremers : elle est de 20 pour 100 environ; tout excès de soude que l'on voudrait faire entrer dans le mélange primitif disparaîtrait toujours à l'état de sulfate de soude, grâce à l'excès de soufre que l'on est obligé d'introduire dans la masse pour parer aux pertes occasionnées par la volatilisation de ce produit.

Silice. — Sa proportion est sensiblement constante dans tous les outremers, 37 à 38 pour 100 environ; son rôle n'a jamais pu être bien défini.

Alumine. — C'est de la quantité d'alumine contenue dans le mélange primitif que dépend la nuance du bleu. Quand la proportion d'alumine diminue, celle du soufre augmente de la même quantité, tandis que les proportions respectives de silice et de soude ne changent pas.

On a cru jusqu'à présent devoir caractériser les outremers clairs ou *bleu pur* et les outremers foncés ou *rosés* par la dénomination d'*outremers pauvres en silice* et *riches en silice.*

Le fait est que ces outremers contiennent tous la même proportion de silice; seulement, pour les préparer, on emploie des kaolins plus ou moins siliceux : c'est ce qui a donné lieu à cette dénomination erronée. Si l'on examine, en effet, la composition d'un outremer clair comparée à celle d'un outremer foncé, on verra que sur 100 parties de ces corps la silice et la soude sont représentées par le même chiffre; l'outremer clair contient 8 pour 100 de soufre et l'outremer foncé en contiendra 13 pour 100, et dans l'outre-

mer clair il y a 5 parties d'alumine en plus que dans l'outremer foncé.

Une variation dans la quantité d'alumine est suivie par une variation en sens inverse dans la quantité de soufre combiné.

En sorte que, en se servant de kaolins de compositions différentes, on peut faire varier la nuance du produit obtenu depuis le bleu pâle à nuance de lapis jusqu'au bleu foncé à nuance violette.

En résumé, la soude et la silice restant sensiblement en quantité constante dans tous les outremers, la quantité de soufre combiné peut varier environ du simple au double, tandis que la quantité d'alumine contenue à l'état de combinaison dans le produit varie dans la proportion de $\frac{1}{6}$ environ.

Les outremers ainsi obtenus présentent au microscope une texture cristalline et un aspect parfaitement homogène; il faut donc croire que la proportion de soufre et d'alumine peut varier dans les limites ci-dessus sans que l'outremer cesse d'être un corps parfaitement défini, et c'est ce qui aurait jusqu'à présent empêché l'analyse d'assigner à l'outremer une formule chimique invariable.

Il fallait donc chercher d'autres procédés que l'analyse pour étudier avec plus de précision le rôle des corps qui constituent l'outremer.

C'est pour cela que l'on a fait au laboratoire de l'usine de Fleurieux des expériences de substitution qui ont abouti aux résultats suivants.

On a, dans le mélange primitif, substitué au soufre, équivalent à équivalent, le sélénium d'abord et le tellure ensuite, et l'on a produit les couleurs dont nous donnons le tableau ci-après, en même temps que celui des outremers au soufre qui leur correspondent.

Outremers au soufre.	Outremers au sélénium.	Outremers au tellure.
Brun.	Brun.	
Vert.	»	Jaune.
Bleu.	Rouge pourpré.	Vert.
Violet.	»	»
Rose.	Rose.	Gris.
Blanc.	Blanc.	Blanc.

Ces corps présentent les mêmes réactions que les outremers au soufre. Comme eux, ils sont décomposés par les acides étendus avec dépôt de sélénium ou tellure, et dégagement d'un gaz sélénifère ou tellurifère.

On peut aussi, en chauffant avec du charbon un des composés de cette série, reproduire tous les autres composés supérieurs.

Depuis longtemps la soude avait été remplacée par la potasse dans la préparation de l'outremer, et l'on avait reconnu que le produit blanc ainsi obtenu présentait tous les caractères de l'outremer.

Les bases alcalines et terreuses, comme la chaux, la baryte, la magnésie, la lithine, etc., substituées équivalent à équivalent à la soude, donnent toutes des corps présentant les mêmes réactions que les outremers (décomposition par les acides, dépôt de soufre et dégagement d'acide sulfhydrique ou sulfureux).

Ces combinaisons sont incolores, excepté celles que donne la baryte. Ce dernier outremer, en général, affecte une nuance grise; mais, dans certaines circonstances, il paraît être jaune. Toutefois nous avons obtenu si peu de cet outremer jaune qu'il nous a été impossible de le caractériser.

On s'est arrêté, dans ces expériences de substitution, aux métaux dont les sulfures sont insolubles; car, le lavage ne pouvant les éliminer, on ne peut savoir facilement si l'on est en présence d'un outremer ou d'un silicate mé-

langé de sulfures insolubles et pouvant alors présenter les réactions des outremers.

Nous avons essayé de substituer l'oxyde de chrome à l'alumine, mais cet oxyde agissant comme fondant, à 700 degrés, température nécessaire à la production de l'outremer, la masse s'est fondue et par suite n'a pas pu offrir les propriétés physiques des outremers.

D'après ces études, on voit que le soufre uni à l'oxygène produit la coloration, puisque, lorsqu'il est remplacé par les corps de sa famille, l'outremer change de couleur.

La soude, si elle ne *produit pas directement* la coloration, est pourtant nécessaire, puisque les autres corps qu'on lui substitue dans l'outremer empêchent la coloration de se produire.

Enfin l'outremer n'est pas un corps unique : il existe toute une série d'outremers, les uns colorés (outremers au soufre, au sélénium et au tellure); les autres incolores (outremers à la potasse, à la chaux, à la lithine, etc.), et l'étude de ces corps pourra peut-être jeter un jour nouveau sur la composition chimique de l'outremer.

Nous avons cru devoir publier dès à présent ces résultats, déduits de l'examen impartial des nombreuses expériences exécutées à l'usine de Fleurieux et des analyses fournies par les savants français et étrangers qui se sont occupés de l'outremer.

On voit que le champ des explorations théoriques est encore assez vaste, et il eût peut-être mieux valu attendre de pouvoir offrir des formules positives.

Mais, comme l'attention du monde savant est depuis quelque temps attirée sur ces questions, il est important de revendiquer pour J.-B. Guimet l'honneur de la découverte de la série des outremers au soufre, qu'il avait préparés et étudiés longtemps avant que personne fût même parvenu à produire industriellement l'outremer bleu.

Nous tenions aussi à signaler les importants travaux des chimistes qui nous secondent dans nos recherches.

Je citerai particulièrement le Directeur de l'usine de Fleurieux, M. Th. Morel, qui a trouvé les outremers au sélénium et au tellure, et M. J.-F. Plicque, qui a entrepris la synthèse de l'outremer au moyen du silico-aluminate de soude.

Les expériences se poursuivent avec activité et l'on peut dès à présent entrevoir que la composition exacte de l'outremer, sa formule chimique, s'il en a une, sera bientôt révélée.

NOTES SUR LA FUSIBILITÉ, LA LIQUATION ET LA DENSITÉ DE CERTAINS ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE, D'OR ET DE CUIVRE;

PAR M. WICHANDLER ROBERTS,

Membre de la Société Royale de Londres, chimiste de la Monnaie de Londres.

(Traduit de l'anglais par M. E. DUMAS, Essayeur du Bureau de la Garantie de Paris.)

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Les alliages d'argent et de cuivre présentent certaines particularités physiques et chimiques qui, en dehors de leur valeur commerciale, rendent leur étude très-intéressante au point de vue scientifique.

Une de leurs propriétés les plus remarquables est la mobilité singulière de leurs molécules constituantes, en vertu de laquelle certaines combinaisons de leurs éléments s'isolent et se groupent spontanément dans une masse

d'alliage en fusion, et en altèrent ainsi constamment l'homogénéité. Ces irrégularités de composition d'un même lingot ont été constatées depuis longtemps déjà.

Au XVIe siècle, Lazarus Erckern en parle dans un de ses ouvrages comme d'un phénomène avec lequel il est familier. Jars, dans un Mémoire publié en 1781, établit d'une manière très-explicite que les lingots d'alliage titres bas d'argent et de cuivre sont moins riches au centre qu'à la surface.

Depuis le commencement du siècle, ces alliages ont été l'objet de beaucoup d'excellents travaux. M. Darcet, inspecteur général des Essais en France, fit, en 1824, une série de recherches sur les phénomènes qui accompagnent ce refroidissement après fusion des alliages d'argent et de cuivre. Les résultats de ces expériences ne furent point publiés; mais M. Levol, en 1852, dans un Mémoire bien connu sur les alliages métalliques ([1]) rappelle que Darcet, dans ce travail, avait pour but de chercher un moyen d'assurer l'homogénéité des lames destinées à la fabrication des monnaies. Il ajoute que ces essais ne semblaient pas destinés à donner des résultats satisfaisants, et je crois, d'après les résultats de mes propres expériences, pouvoir dire que cette conclusion doit être modifiée.

M. A. Levol, dans ses expériences, coulait le métal à examiner, soit dans un moule cubique de $0^m,045$ de côté, soit dans un moule sphérique de $0^m,050$ de diamètre.

Ses conclusions sont que le seul alliage homogène de cuivre et d'argent est celui qui contient :

Argent	718,93
Cuivre.....	281,07
	1000,00

([1]) *Sur les alliages considérés sous le rapport de leur composition chimique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI).

combinaison définie qui aurait pour formule

Ag^3Cu^4 (ou Ag^3, Cu^2 si l'on prend 63,34 pour équivalent du cuivre).

Il considère tous les autres alliages possibles de cuivre et d'argent comme des mélanges de cet alliage défini avec des excès variables de l'un des deux métaux primitifs.

En 1860, Matthiessen ([1]) étudia ces alliages avec le soin minutieux qui caractérise tous ses travaux, et il les décrivit comme des mélanges mécaniques des deux métaux, soumis à des modifications allotropiques déterminées.

La courbe des conductibilités électriques amena Matthiessen à douter de l'exactitude des conclusions de Levol au sujet d'un alliage défini Ag^3Cu^2; car, dans ce cas, cette courbe aurait dû consister en deux lignes droites conduisant respectivement de l'alliage de Levol au cuivre et à l'argent pur, et nous observons au contraire, en examinant la courbe partant du cuivre, que le pouvoir conducteur de ce métal éprouve une décroissance rapide par l'alliage à ce métal de faibles quantités d'argent.

De l'alliage qui contient 10 pour 100 d'argent à celui contenant 65, nous avons une ligne *droite* et nous considérons les alliages intermédiaires comme des mélanges des deux alliages extrêmes. De ce dernier jusqu'à celui contenant 72 pour 100 d'argent, nous pouvons avoir des mélanges ou solutions des alliages à 65 et 72 pour 100.

Ce dernier alliage, dont la conductibilité est de 63,7 (celle de l'argent fin étant prise pour 100), donne le point inférieur de la courbe et correspond exactement à l'alliage de Levol, Ag^3, Cu^2.

Les alliages intermédiaires entre celui-ci et l'argent pur peuvent être des mélanges ou des solutions de cet alliage normal dans de l'argent pur ou contenant de faibles quantités de cuivre.

([1]) *Phil. Trans.*, p. 173; 1860.

Il semble donc que, s'il existe un alliage d'une composition constante d'environ 65 pour 100 d'argent, nous devrions trouver une ligne droite entre l'alliage à 72 pour 100 et celui à 10 pour 100.

J'arrive maintenant à l'exposé de mes propres expériences.

Il me sembla d'abord que la détermination du point de fusion d'une série d'alliages de cuivre et d'argent devait donner des indications précieuses sur le mode d'arrangement de leurs molécules dans la solidification d'une masse d'alliages de ces deux métaux.

Pour cette détermination, j'ai employé, en le modifiant, le procédé décrit par Pouillet pour l'étude de la chaleur spécifique du platine à de hautes températures ([1]).

Dès que l'alliage était fondu, on y plongeait un cylindre de fer tourné d'un poids connu, fixé à l'extrémité d'un support en fil métallique.

Le creuset était alors retiré du feu, et, lorsque l'alliage commençait à se solidifier, le cylindre de fer était immédiatement placé dans un calorimètre consistant en une double enveloppe métallique en cuivre étamé, semblable à ceux que l'on emploie pour la détermination des chaleurs spécifiques par la méthode des mélanges.

Il était essentiel de déterminer d'abord la chaleur spécifique moyenne du fer employé, entre zéro et la température maxima obtenue pendant les expériences.

Le point de fusion de l'argent était un point de départ très-convenable, d'autant plus qu'il a été déterminé avec beaucoup de soin par M. Becquerel ([2]).

Cette détermination s'est faite en plaçant un fil d'argent pur dans une nacelle de porcelaine enfermée dans un tube de porcelaine, entouré de vapeur de zinc bouillant, dont la température a été fixée par M. Deville à 1040 degrés C. ([3]).

([1]) *Éléments de Physique*, 6e édition, t. II, p. 564.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 74.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 897.

Cette chaleur ayant été suffisante pour fondre partiellement le fil d'argent, on peut la considérer comme représentant le point de fusion de ce métal.

Pour déterminer la chaleur spécifique du cylindre de fer dont je devais me servir, je l'ai plongé dans de l'argent fondu, puis transporté dans le calorimètre. Il est bon de remarquer ici que la couche d'oxyde qui se forme à la surface du fer le préserve complétement de toute soudure avec l'alliage fondu, mais que néanmoins il est impossible d'empêcher qu'une faible portion de l'alliage adhérent au cylindre ne soit emportée avec lui dans le calorimètre. Ce métal ainsi emporté involontairement a toujours été recueilli et estimé à part.

Pour l'argent pur, 0,5701 ont été pris comme chaleur spécifique : pour les alliages, on a dû faire les corrections nécessaires en déduisant la chaleur spécifique de chaque alliage de celle de ses éléments; on calculait le poids équivalent du fer en multipliant le poids du métal introduit, par sa chaleur spécifique, et en divisant le produit de cette multiplication par la chaleur spécifique du fer déterminée par les expériences préliminaires.

Ce poids était ajouté à celui du fer employé.

Les chaleurs spécifiques des mélanges à de hautes températures n'ont pas été déterminées, et l'adoption des nombres donnés par M. Regnault, dans le calcul des chaleurs indiquées par l'introduction des alliages dans le calorimètre, a pu élever les résultats de quelques degrés.

Les résultats des expériences ont été calculés au moyen de la formule

$$x = \frac{(P + p'c' + p''c'')(\theta - t)}{p(T - \theta)}$$

p est le poids du fer employé;

P est le poids de l'eau;

$p'c'$ et $p''c''$ les valeurs en eau du calorimètre et du thermomètre;

T la température initiale du fer;
t la température initiale de l'eau;
θ la température finale;
x la chaleur spécifique cherchée;

Pour une expérience, ces quantités ont donné les chiffres suivants :

p..........	$83^{gr},140$
P..........	$260^{gr},520$
$p'c' + p''c''$.	15,687
T..........	1040° C.
t..........	16° C.
θ..........	63° C.

Le poids de l'argent entraîné par le fer était de $3^{gr},266$, dont l'effet calorifique équivaut à celui de $1^{gr},306$ de fer. La valeur corrigée de p devient donc

$$83,140 + 1,306 = 84^{gr},446.$$

Substituant ces valeurs dans la formule ci-dessus, nous avons

$$x = \frac{(260,52 + 15,687)(63 - 16)}{84,446(1040 - 63)} = 15734.$$

Trois expériences successives ont donné

15795, 15550, 15734,

d'où l'on a tiré la moyenne adoptée

15693 [1].

Nous devons faire remarquer que cette méthode de détermination de la chaleur spécifique du fer comporte certaines causes d'erreur.

---

[1] Weinhold donne le chiffre 0,1567 comme celui de la chaleur spécifique du fer poli entre zéro et 900 degrés. (*Annales de Poggendorff*, t. CXLIX, p. 214.)

Les principales sont :

1° La perte de chaleur rendue latente par la production et l'évaporation d'une petite quantité de vapeur d'eau ;

2° La petite différence qui existe entre la chaleur spécifique du fer et celle de la mince couche d'oxyde qui se forme à la surface ;

3° La perte de chaleur éprouvée par le fer pendant son transport du creuset au calorimètre ;

4° Le rayonnement de l'instrument.

Le point de fusion du cuivre n'a pas été exactement déterminé. J'ai éprouvé de grandes difficultés à le soumettre aux expériences du calorimètre, à cause de la ténacité avec laquelle il adhère au fer. Une exactitude rigoureuse n'étant pas absolument nécessaire sur ce point, j'ai adopté le point de fusion indiqué par le Dr Van Riemsdijk ([1]), pour le cuivre rouge = 1330° C.

Chaque alliage a été synthétiquement préparé en fondant ensemble de l'argent pur et du cuivre pur, et, au moment où l'alliage fondu était retiré du fourneau, une portion était réduite en grenaille et soumise à l'analyse.

Les indications nécessaires pour la détermination du point de fusion de chaque alliage étaient fournies par une expérience semblable à celle par laquelle on a déterminé la chaleur spécifique du fer, et pour le calcul il suffisait de transposer les termes de l'équation, T devenant l'inconnue et prenant la place de x,

$$T = \frac{(P + p'c' + p''c'')(\theta - t)}{px} + \theta,$$

la valeur de x étant toujours 0,15693 (chaleur spécifique du fer déterminée précédemment).

Exemple. — Une expérience faite pour déterminer le

([1]) *Archives néerlandaises*, t. III, 1868.

point de fusion de l'alliage à 820,7 donne les résultats suivants :

P.........	$247^{gr},74$
$p'c' + p''c''$.	$15^{gr},687$
p..........	82,55
t..........	15° C.
θ..........	56° C.

L'effet calorifique de l'alliage entraîné ($3^{gr},608$) équivalant à celui de $1^{gr},543$ de fer, la valeur de p corrigée devient

$$82^{gr},55 + 1^{gr},543 = 84^{gr},093.$$

Substituant les valeurs aux signes dans l'équation, nous trouvons

$$T = \frac{(247,74 + 15,687)(56 - 15)}{84,093 \times 15693} + 56$$
$$= 874^{\circ},42\,C.$$

La table suivante contient les résultats des expériences :

Points de fusion des alliages d'argent et de cuivre.

Numéros.	Titres.	Formule approximative.	Point de fusion observé.	Moyennes.
1	1000	Ag.......	»	1040
2	925	Ag^7Cu....	919,9 939,0 934,5	931,1
3	820,7	Ag^3Cu....	874,6 891,8 900,5 877,8	886,2
4*	798	Ag^5Cu^2. .	882,4 885,4 889,5 890,9	887,0

Numéros.	Titres.	Formule approximative.	Point de fusion observé.	Moyennes.
5*	773,6	Ag^2Cu....	854,9 857,9 862,3	858,3
6*	750,3	Ag^7Cu^4...	852,3 848,5	850,4
7	718,93	Ag^3Cu^2...	868,4 863,5 879,5	870,5
8	630,29	$AgCu$...	851,9 844,9 837,6 852,7	846,8
9	600	Ag^7Cu^8....	854,9 849,8 858,6 864,6	857,0
10*	569,6	Ag^7Cu^9...	897,6 902,2	899,9
11*	561,1	Ag^3Cu^4...	910,8 914,8 927,2	917,6
12*	540,8	$Ag^{20}Cu^{29}$..	914,1 916,0 921,5 927,6	919,8
13*	500	Ag^3Cu^5...	931,9 944,1 945,6	940,8
14	497	$Ag^{15}Cu^{26}$..	940,2 973,0 981,5 955,6	962,6

Numéros.	Titres.	Formule approximative.	Point de fusion observé.	Moyennes.
15*	459,4	$AgCu^2$....	953,5 963,9 964,1	960,8
16	250,5	$AgCu^4$....	1080,8 1141,8 1114,9 1119,1	1114,1
17	0 (cuivre pur)	»	»	1330

La courbe suivante représente graphiquement les résultats de ces expériences. Les coordonnées sont les titres d'une part, les points de fusion de l'autre.

On remarquera que cette courbe s'abaisse rapidement du point de fusion de l'argent pur à celui de l'alliage à 925 de fin, qui est celui des monnaies anglaises, et dont la formule est approximativement

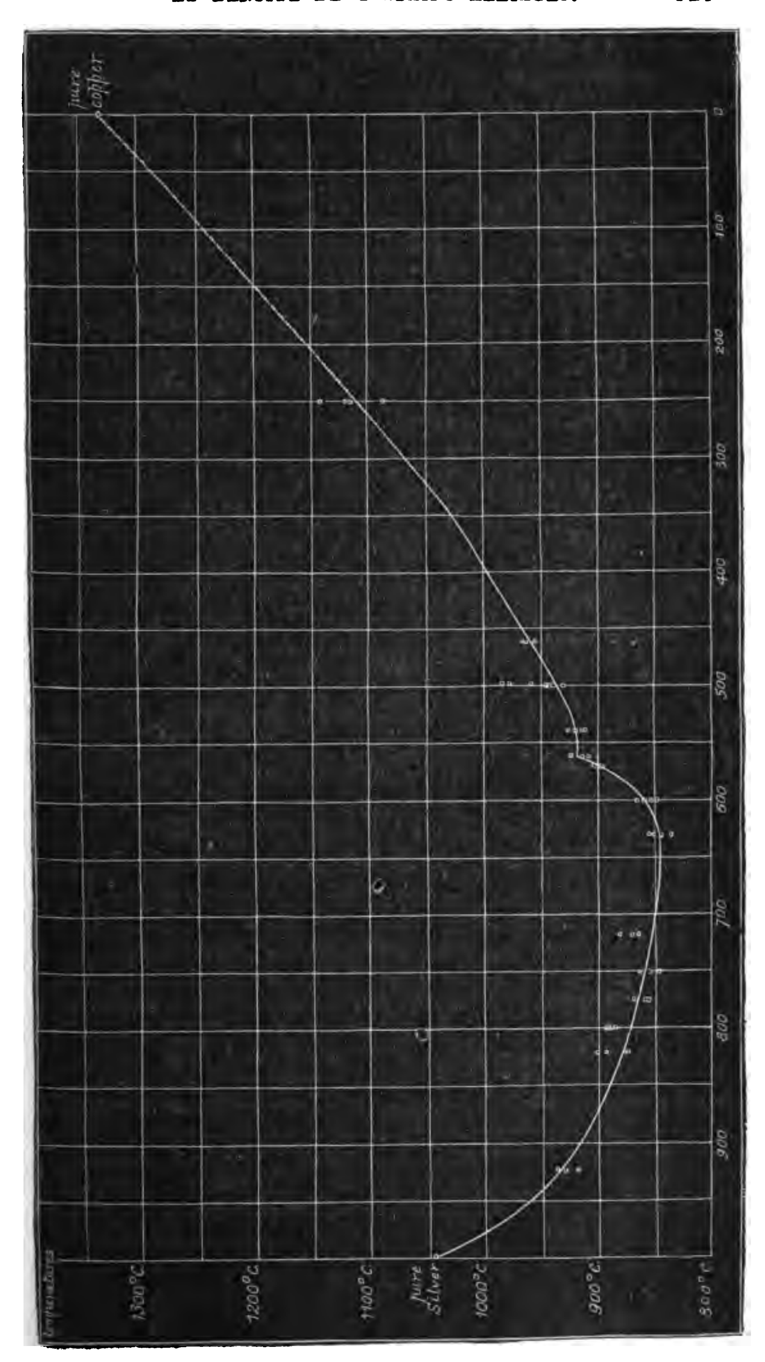
$$Ag^7 Cu.$$

Les alliages désignés par les n°s 7 et 8 présentent un intérêt particulier; le premier, dont le titre est 718,93, est l'alliage homogène de Levol, et j'avais supposé que son point de fusion serait le moins élevé, mais l'expérience m'a démontré que celui qui porte le n° 8, et dont le titre est 630,29, fond à une température moindre que 23°,7.

Cet alliage, dont la formule est Ag Cu, avait déjà présenté des particularités de conductibilité électrique qui l'avaient signalé à Matthiessen comme devant avoir une constitution moléculaire particulière.

A partir de ce point, la courbe détermine les points de fusion s'élevant jusqu'à 1330 degrés, qui est celui du cuivre pur pour des alliages dans lesquels la proportion de ce métal s'élève de plus en plus.

Pour vérifier le point de fusion des alliages n°s 7 et 8


pure copper
pure Silver
1300°C
1200°C
1100°C
1000°C
900°C
800°C
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

nous en avons placé des copeaux dans un creuset couvert que l'on a chauffé au moyen de la vapeur de cadmium dont la température, déterminée par M. Deville, est de 860 degrés. L'un de ces alliages (n° 7) a fondu en partie le second (n° 8) complétement. Il est donc évident pour moi que les points de fusion des alliages indiqués par la courbe sont tout à fait exacts. Il est possible cependant que l'examen d'une série plus complète d'alliages en modifie légèrement la forme. Cet examen critique est surtout nécessaire pour les alliages voisins de celui à 495; car les résultats obtenus jusqu'à présent diffèrent sensiblement les uns des autres, et en outre leur moyenne s'écarte de la ligne probable de la courbe.

Je ne suis pas satisfait de mes observations sur l'alliage à 773,2 de fin. Cet alliage présente un intérêt particulier; sa formule est $Ag^2 Cu$, l'argent étant monoatomique.

Depuis que ce Mémoire a été soumis à la Société Royale, j'ai fait quelques expériences complémentaires sur les alliages de ces deux parties de la courbe.

Le calorimètre que j'ai employé pour ces nouvelles observations était en argent poli, d'une contenance de 1200 grammes d'eau, dont la température ne s'élevait jamais au-dessus de 15 degrés; l'équivalent d'eau de cet instrument était seulement de 15^{gr},72. Les masses de fer employées pour transmettre la chaleur étaient semblables à celles qui m'avaient servi dans ces précédentes expériences. La moyenne de plusieurs opérations très-concordantes entre elles, faites avec ce nouvel appareil, m'a donné 1503 pour expression de la chaleur spécifique du fer.

Les résultats que j'ai obtenus dans cette nouvelle série d'expériences sont ceux que l'on a marqués d'un astérisque (*) dans le *tableau des points de fusion*. Ils confirment la direction primitive de la courbe pour les alliages de 718 à 800 de fin, mais éprouvent une déviation au point correspondant à l'alliage n° 11 ($Ag^3 Cu^4$). Il

peut être intéressant de rappeler ici que les expériences sur lesquelles Matthiessen a basé la courbe des conductibilités semblent indiquer une déviation au point correspondant à l'alliage 459,4 ($AgCu^2$) (15 mai 1875).

Il peut être curieux et utile de comparer ces résultats avec ceux obtenus par Rudberg sur les alliages de plomb et d'étain. Il a constaté qu'un thermomètre placé dans un alliage fondu de ces deux métaux indique deux points stationnaires distincts de température pendant le passage de l'état liquide à l'état solide : un de ces points est toujours 187 degrés C., et, dans l'alliage $PbSn^6$, ces deux points coïncident à cette température (fait duquel Rudberg conclut que cet alliage est le seul où les deux métaux se trouvent chimiquement combinés).

J'espère, en continuant ces recherches, arriver à déterminer si le changement d'état des alliages d'argent et de cuivre s'effectue aussi à une température constante.

Je dois mentionner que M. A. Riche [1] a déterminé le point de fusion de certains alliages de cuivre et d'étain au moyen du pyromètre thermo-électrique de Becquerel, et qu'il a obtenu des résultats analogues avec les alliages $SnCu^3$ et $SnCu^4$; mais, pour les autres alliages de ces mêmes métaux, les résultats diffèrent beaucoup de ceux que nous venons de mentionner.

Il est difficile, pour le moment, de montrer la relation qui existe entre ces résultats et les phénomènes de la liquation dans les alliages d'argent et de cuivre; mais on peut dès maintenant voir que dans notre courbe les alliages nos 7 et 8 occupent des positions qui concordent avec celles qui leur sont assignées dans la courbe de conductibilité électrique de Matthiessen.

L'ordre dans lequel se classent les points de fusion des

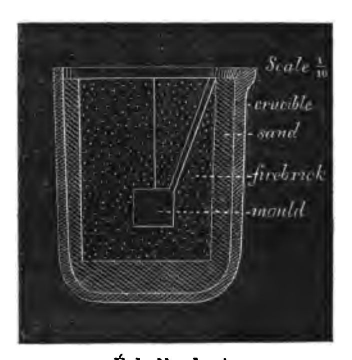
---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 351.

alliages paraît démontrer que la liquation est le résultat de l'inégalité du refroidissement dans une masse composée d'argent et de cuivre, et il est probable que, si le refroidissement était considérablement accéléré, cette liquation se trouverait très-modifiée.

Dans le but de m'assurer de la vérité de cette opinion, je me suis servi de moules cubiques (ayant environ 45 millimètres de côté), que l'on pouvait aisément chauffer au rouge vif, et dans lesquels on pouvait refroidir rapidement et uniformément les alliages ([1]).

Tous les cubes qui ont servi aux expériences ont été coulés dans des moules construits de la même manière.



Échelle de $\frac{1}{10}$.

Le premier lingot coulé avec un alliage à 925 environ

([1]) Au sujet des lingots à bas titre, Jars s'exprime ainsi dans l'ouvrage auquel je me suis déjà reporté, p. 481 : « Je remarquai par des expériences que, pour rendre les lingots d'une teneur plus égale dans toutes leurs parties, il fallait que les lingotières fussent aussi chaudes qu'il est possible. »

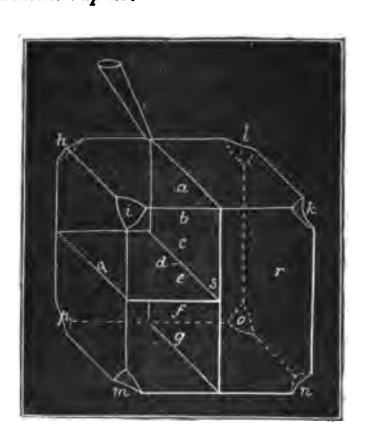
J'ajouterai que certaines expériences non publiées, faites par le Dr Boycott, ancien essayeur à la Monnaie de Calcutta, ont démontré que la liquation des alliages d'argent et de cuivre est modifiée par le coulage dans des moules de sable et que M. E. Seyd proposa en 1871, comme une amélioration dans la fabrication des monnaies, l'emploi des lingotières de fer chaudes pour les alliages d'or et ceux d'argent, disant que les lames y gagnaient en arrangement moléculaire et en ductilité.

fut refroidi rapidement. Sa composition confirme les conclusions de M. Levol. Le centre est d'un titre plus élevé de 12,8 que les parties extérieures.

Alliage contenant	argent.......... ...	925
	cuivre......	75

Refroidissement rapide.

Plan vertical.	Coins.	Faces.
a. 924,6	*h.* 923,2	*q.* 923,6
b. 926,0	*i.* 923,7	*r.* 923,8
c. 929,1	*k.* 923,3	*s.* 923,1
d. 935,5	*l.* 923,3	
e. 931,0	*m.* 923,9	
f. 925,0	*n.* 923,8	
g. 924,2	*p.* 922,7	
	923,2	



Essai à la goutte....................................	925,1
Différence maxima entre le centre et les coins..........	12,8

Le second cube, coulé avec le même alliage et refroidi lentement, montre que, dans ce cas, les éléments constituants de l'alliage subissent très-peu de transformations moléculaires, car le maximum de différence entre les diverses parties de ce lingot est de 1,4.

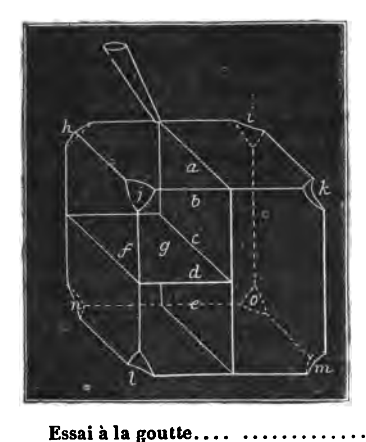
Alliage contenant { argent .... 925 ; cuivre............. 75 }

Refroidissement lent.

Plan vertical.		Plan horizontal.
a. 925,7	*n*. 924,4	1. 924,8
b. 925,0	*o*. 925,0	2. 925,0
c. 925,0	*p*. 924,3	3. 924,9
d. 925,0	*q*. 925,0	4. 924,9
e. 925,4	*r*. 925,3	5. 925,0
f. 924,3	*s*. 925,0	6. 925,1
g. 925,0	*t*. 924,9	7. 925,1
h. 925,3	*u*. 924,3	8. 925,1
i. 925,3	*v*. 924,7	9. 925,0
j. 925,3	*w*. 924,9	10. 925,0
k. 924,3	*x*. 924,9	**Coins.**
l. 925,3	*y*. 925,3	α. 924,1
m. 925,3	*z*.	β. 924,1
		γ. 924,1
		δ. 924,4
		ε. 924,0
		ζ. 924,2
		η. 924,2
		θ. 923,9

Essai à la goutte...................................... 984,9
Différence maxima entre le centre et les angles.......... 1,40

Un cube de l'alliage monétaire français à 900, refroidi rapidement, présente une différence de 10,1 entre les centres et les coins. Le même alliage, refroidi lentement, ne donne plus qu'une variation de 1,3.



Alliage contenant { argent. . 900 ; cuivre .. 100 }

Refroidissement lent.

Plan vertical.	Coins.	Plan horizontal.
a. 899,0	*h*. 898,9	*f*. 898,5
b. 899,2	*i*. 898,6	*g*. 898,6
c. 899,6	*j*. 899,4	
d. 898,6	*k*. 898,3	
e. 899,1	*l*. 899,6	
	m. 899,5	
	n. 899,3	
	o. 898,8	

Essai à la goutte.... 900,4
Différence maxima...................................... 1,3

La différence maxima trouvée par Levol dans les différentes parties de son alliage homogène était de 0,44.

J'ai trouvé que, si le refroidissement est lent, cette homogénéité est troublée, et qu'alors les parties extérieures du cube deviennent un peu plus riches en argent que le centre.

Alliage contenant	argent...........	718,93
	cuivre...........	281,07

Refroidissement lent.

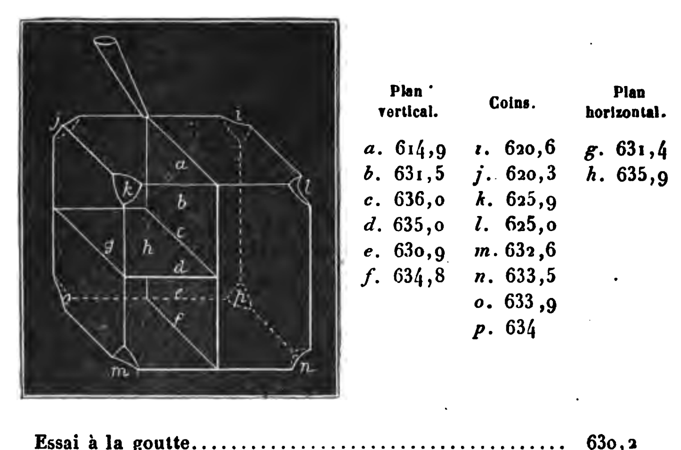
Plan vertical.	Coins.
a. 718,3	*j*. 719,0
b. 719,5	*k*. 719,0
c. 718,3	*l*. 719,0
d. 718,4	*m*. 719,4
e. 718,3	*u*. 719,1
f. 718,4	*o*. 719,0
g. 718,2	*p*. 719,0
Plan horizontal.	*q*. 719,1
	Faces.
h. 718,7	*r*. 718,8
i. 718,5	*s*. 718,4

Essai à la goutte....................................	719,0
Différence maxima....................................	1,2

Le cube suivant représente les résultats d'une expérience sur l'alliage dont le point de fusion est le moins élevé et dont la composition correspond à la formule AgCu. Sa structure est intéressante, car les densités des deux métaux semblent avoir influé sur l'arrangement des molécules. La portion inférieure se trouve, en effet, plus riche que la portion supérieure.

Alliage contenant { argent............ 630,3
cuivre............ 369,7 }

Refroidissement lent.



Plan vertical.	Coins.	Plan horizontal.
a. 614,9	*i*. 620,6	*g*. 631,4
b. 631,5	*j*. 620,3	*h*. 635,9
c. 636,0	*k*. 625,9	
d. 635,0	*l*. 625,0	
e. 630,9	*m*. 632,6	
f. 634,8	*n*. 633,5	
	o. 633,9	
	p. 634	

Essai à la goutte.................................... 630,2

La différence maxima est de 21,1.

Levol avait trouvé dans un cube de son alliage les angles plus riches que le centre de $\frac{15}{1000}$; pour moi, le seul alliage sur lequel j'aie constaté l'effet des densités est celui à 690 de fin.

La figure suivante montre le résultat des analyses des diverses portions de la masse d'un alliage contenant 333,3 de fin ($AgCu^4$).

Cette masse diffère de composition dans ses parties, mais aucune loi ne semble avoir présidé à l'arrangement de ses molécules constituantes.

Alliage contenant { argent.......... 333,3
cuivre.......... 666,7 }

Refroidissement lent.

Plan vertical.	Plan horizontal.	Coins.
a. 342,8	*f*. 326,2	*k*. 331,0
b. 333,0		*l*. 332,0
c. 337,5		*m*. 331,5
d. 330,0		*n*. 334,8
e. 332,0		*g*. 331,0
		h. 334,0
		l. 336,3
		j. 334,4

Essai à la goutte.. 333,4

En résumé, ces observations conduisent à penser que les alliages d'argent et de cuivre dans certaines conditions d'homogénéité, comme celui de Levol, ne sont pas soumis à la liquation lorsqu'on les coule dans le moule à la température ordinaire et qu'on les refroidit immédiatement.

Pour les alliages inférieurs à 718,9 de fin, les surfaces extérieures sont plus riches que le centre.

La courbe de fusibilité montre que les alliages inférieurs à 350 ont un point de fusion plus élevé que les autres et que l'argent fin lui-même.

Il ne paraît donc pas que la liquation soit due à une séparation des alliages les moins fusibles dans une masse d'argent et de cuivre; car, s'il en était ainsi, les parties extérieures des lingots devraient toujours se trouver moins riches en argent que le centre.

Il est impossible, pour le moment, de donner une explication satisfaisante et complète de cette reconstitution moléculaire, mais il me semble qu'il y a déjà un certain inté-

rêt à constater que les mêmes alliages occupent les mêmes points sur les courbes de fusibilité et de conductibilité électrique, et que la disposition des molécules d'un alliage dépend en grande partie de son mode de refroidissement.

J'ai cherché, sur une indication de M. R. Muller, à déterminer les relations entre les densités de l'argent solide et fondu.

J'ai employé la méthode qu'il a inventée et dont il se sert pour la détermination de la densité de la fonte [1] en fusion.

Un vase conique, en tôle mince de Low-Moor, d'une épaisseur de 1 millimètre, de 16 centimètres de hauteur et d'une capacité intérieure de 540 centimètres cubes environ, fut pesé vide d'abord, puis rempli d'eau distillée à une température connue, ce qui permit de déterminer exactement sa capacité à la température ambiante.

De l'argent fondu à une température déterminée exactement par notre méthode calorimétrique ordinaire fut coulé dans ce vase en observant toutes les précautions indiquées par M. Muller pour son remplissage.

Après le refroidissement, le cône de métal fut de nouveau pesé avec son contenu.

La surface du métal fondu dans le creuset était couverte de charbon, et, comme on sait que l'argent fin en fusion absorbe une partie de l'oxygène de l'air, le cône était rempli d'une atmosphère de vapeurs de charbon.

La correction la plus importante qu'il ait fallu apporter aux résultats de cette opération est celle relative au changement de volume du vase à la suite de l'introduction du métal fondu.

Les différentes qualités de fer travaillé présentent de grandes variétés de dilatation par la chaleur. Ce fait et

---

(1) *Rapports de la Société Royale*, t. XXII, p. 366, et t. XXIII, p. 200.

l'accroissement connu de cette expansion à de hautes températures rendirent nécessaire de déterminer ce coefficient moyen, pour les températures entre zéro et le point de fusion de l'argent.

Dans ce but, nous avons adopté une modification de la méthode de Ramsden : le fer placé dans une enveloppe de graphite fut entouré d'argent en fusion. L'indication du micromètre était prise lorsque la longueur du fer était restée invariable pendant un certain temps, considérant que ce moment était celui de la solidification de l'argent, la perte de la chaleur latente de la liquéfaction rendant à ce moment la température constante.

Un grand nombre d'expériences m'ont donné, malgré les difficultés qu'elles présentaient, des résultats que je crois exacts. Les nombres

	0,00001242
	0,00001254
	0,00001215
	0,00001219
	0,00001271
Moyenne...	0,00001240

expriment la dilatation linéaire pour 1 degré du fer Low-Moor employé, jusqu'à la température de fusion de l'argent.

Le coefficient moyen de dilatation cubique déduit de ces résultats est

0,00003720.

Ce nombre est beaucoup plus élevé que celui donné par Rinmann, qui serait 0,00002808 pour le fer travaillé, entre 15 degrés et le rouge blanc.

Le tableau suivant donne les résultats des expériences faites pour déterminer les densités de l'argent fin et de l'alliage homogène de Levol en fusion. Nous avons choisi cet alliage parce que sa densité à l'état solide concorde

très-sensiblement avec celle de ses éléments constituants.

La dilatation cubique pour l'argent pur était dans la proportion de 9,4612 : 10,57.

En déduisant le coefficient moyen, soit 1050 degrés, nous trouvons 0,00011164 pour 1 degré.

Le coefficient de dilatation linéaire est

0,00003721.

Le coefficient moyen de dilatation linéaire de l'argent entre zéro et 100 degrés est, suivant différents auteurs, 0,00002015.

On voit donc que la dilatation de l'argent entre zéro et 1050 degrés est à peu près le triple de ce qu'elle serait si elle avait suivi la même loi pour toutes les températures.

Le coefficient moyen de dilatation linéaire de l'alliage de Levol, jusqu'à son point de fusion, déduit des densités données par le tableau, est 0,00003703.

Mais il est impossible de le comparer avec celui qu'il donnerait à de hautes températures, tant que ce dernier n'aura pas été observé d'une manière positive.

	VOLUME initial du cône.	VOLUME du cône rempli de métal fondu.	TEMPÉRATURE du métal liquide.	POIDS du métal.	DENSITÉ du métal liquide.	DENSITÉ du métal solide.
Argent pur.	536,6 cc	556,3 cc	1143°	5,2554 kg	9,4468	10,57
	542,9	564,4	1223	5,3483	9,4757	
			Moyenne.....		9,4612	
Alliage de Levol.	735,13	778,06	1020	7,0624 kg	9,0788	9,9045 (Levol).
	537,42	557,25	1131	5,0334	9,0321	
			Moyenne.....		9,0554	

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE.

Malgré l'importance scientifique et commerciale des alliages d'or et de cuivre, peu d'entre eux ont été jusqu'à présent étudiés au point de vue de leur densité.

En 1873, me trouvant à Prague, je saisis cette occasion pour faire, avec le professeur Zenger, de cette ville, une série d'expériences au moyen de la *balance à tangente,* qu'il venait d'inventer, et pour chercher à déterminer les relations de densité qui existent entre les différents alliages d'or et de cuivre.

Les alliages, pesés d'abord dans l'air, l'étaient ensuite dans l'eau; un miroir fixé au fléau de la balance permettait de mesurer l'inclinaison de ce fléau par le déplacement d'un rayon lumineux qui l'accroissait beaucoup; mais ces expériences n'eurent pas de suite, la méthode ordinaire de peser nous paraissant plus simple et plus sûre.

La possibilité de déterminer le titre d'un alliage d'or et de cuivre par l'observation de la densité a été récemment discutée par M. O.-G. Broch, professeur de Mathématiques à Christiania, qui a conclu d'une série d'expériences consciencieuses ([1]) que l'erreur probable d'une seule observation sur un poids de 90 grammes environ pouvait être de $\pm$ 0,0014.

Une différence de $\pm$ 0,001 dans un alliage d'or approchant de 900 correspond à une différence de densité de $\pm$ 0,0019. La limite d'erreur dans la constatation de la densité de ces alliages correspond donc à une erreur de titre de $\frac{2}{100000}$, et le D[r] Broch en conclut que l'on peut déterminer la différence de titre de deux masses de monnaies d'or et de cuivre avec une approximation de $\frac{2}{100000}$, en les pesant successivement dans l'air et dans l'eau.

([1]) *Norwegian Nyt. Mag. for Natursk.* Christiania, 1876.

La présence, dans ces alliages, de métaux autres que l'or et le cuivre n'a pas une grande importance tant que leur densité ne diffère pas sensiblement de celle du cuivre.

Ainsi, si dans un alliage à 900 on remplace 1 millième de cuivre par 1 millième d'argent, la densité calculée s'élève de 17,1662 à 17,1722, ce qui correspond à une élévation de titre de $\frac{8}{10000}$.

Il est généralement admis que, par les procédés actuels d'essai, l'erreur possible est de $\frac{1}{10000}$, et M. Broch affirme que, par la simple constatation des densités, on peut déterminer le titre d'un alliage avec une approximation de $\pm\frac{2}{10000}$.

Ces observations du Dr Broch ont servi de point de départ à des recherches plus étendues, dont l'objet était de constater la dilatation ou la contraction causée par la réunion en alliage de l'or et du cuivre purs, car on sait que peu d'alliages possèdent la densité qu'indiquerait le calcul, d'après celle de leurs éléments.

Calvert et Thomson, qui ont déterminé les densités de beaucoup d'alliages (1), ont constaté dans le cours de leurs recherches que les alliages de cuivre se contractent toujours. Ils ne paraissent pas avoir expérimenté les alliages de l'or et du cuivre; mais, en l'absence des observations pratiques, on pouvait supposer ces alliages soumis à la même loi. Matthiessen a, en effet, démontré que les alliages d'or et d'argent, d'or et de plomb, ont toujours une densité réelle supérieure de 0,3 à 1,8, à la densité calculée (2).

Plus récemment, M. Alfred Riche a constaté que les alliages de cuivre et d'étain se contractent légèrement et régulièrement lorsqu'ils contiennent au-dessus de 48 pour 100 d'étain, et qu'à partir de ce titre la contraction augmente

---

(1) *Phil. Mag.*, t. XVIII, p. 354; 1859.
(2) *Phil. Trans.*. 177; 1850.

brusquement et atteint son maximum au titre de 38 pour 100 d'étain, alliage dont la densité est supérieure à celle du cuivre pur. On voit, par la courbe ([1]) qui représente ces variations, que, si certains de ces alliages se contractent ou se dilatent d'une manière extraordinaire, les autres se divisent en trois groupes, dont les densités varient régulièrement suivant leur composition.

Ainsi, par exemple, dans ces alliages de cuivre et d'étain, pour ceux qui contiennent 42, 29 et 18 d'étain, la détermination des densités donnerait sur leur composition des renseignements très-incertains, et, si les alliages de cuivre et d'or se comportent comme ceux de cuivre et d'étain, toute méthode de détermination de leur composition, par la comparaison de leurs densités, perdrait beaucoup de sa valeur.

Dans le but de déterminer si ces alliages d'or et de cuivre se comportent de la même manière que ceux de cuivre et d'étain, nous avons préparé par voie de fusion avec de l'or pur et du cuivre pur une série d'alliages dont nous avons vérifié les titres par les méthodes ordinaires d'essai. L'or avait été purifié par les moyens adoptés pour la préparation de l'or étalon des essais ([2]).

Quant au cuivre que nous avons employé, sa grande conductibilité électrique nous garantissait sa pureté

Comme on se proposait d'appliquer à l'essai des monnaies ce procédé de détermination des titres par les densités, il a paru logique d'examiner une série d'alliages sous forme de disques comprimés avec la même pression entre des coins gravés, car on sait que la densité des métaux est sensiblement modifiée par le recrouissage; la

---

([1]) Nous donnons la courbe de ces densités sur la même planche qui porte (p. 137) le diagramme des densités des alliages d'or et de cuivre.

([2]) *Quatrième Rapport annuel du Directeur de la Monnaie de Londres*, 1872. Appendice, p. 46.

densité de l'or varie, dans ce cas, entre 19,258 et 19,367, et celle du cuivre entre 8,535 et 8,916 ([1]).

Pour la détermination de ces densités, on a employé la méthode ordinaire. Une cage de fil de platine était suspendue par un très-mince fil de platine sous l'un des plateaux d'une très-délicate balance d'essai de Oertling qui, avec cette charge, restait sensible au $0^{gr},00001$.

Le flan de métal placé dans le plateau supportant la cage de platine était équilibré au moyen d'une tare de plomb placée dans l'autre et un curseur du poids de $0^{gr},001$.

On remplaçait alors le flan lui-même par des poids métriques ajustés avec soin, et le poids du flan se trouvait ainsi déterminé avec la plus grande exactitude. Le flan placé alors dans la cage de platine était plongé dans de l'eau distillée que l'on faisait bouillir pendant un certain temps et que l'on plaçait ensuite sous le récipient d'une machine pneumatique.

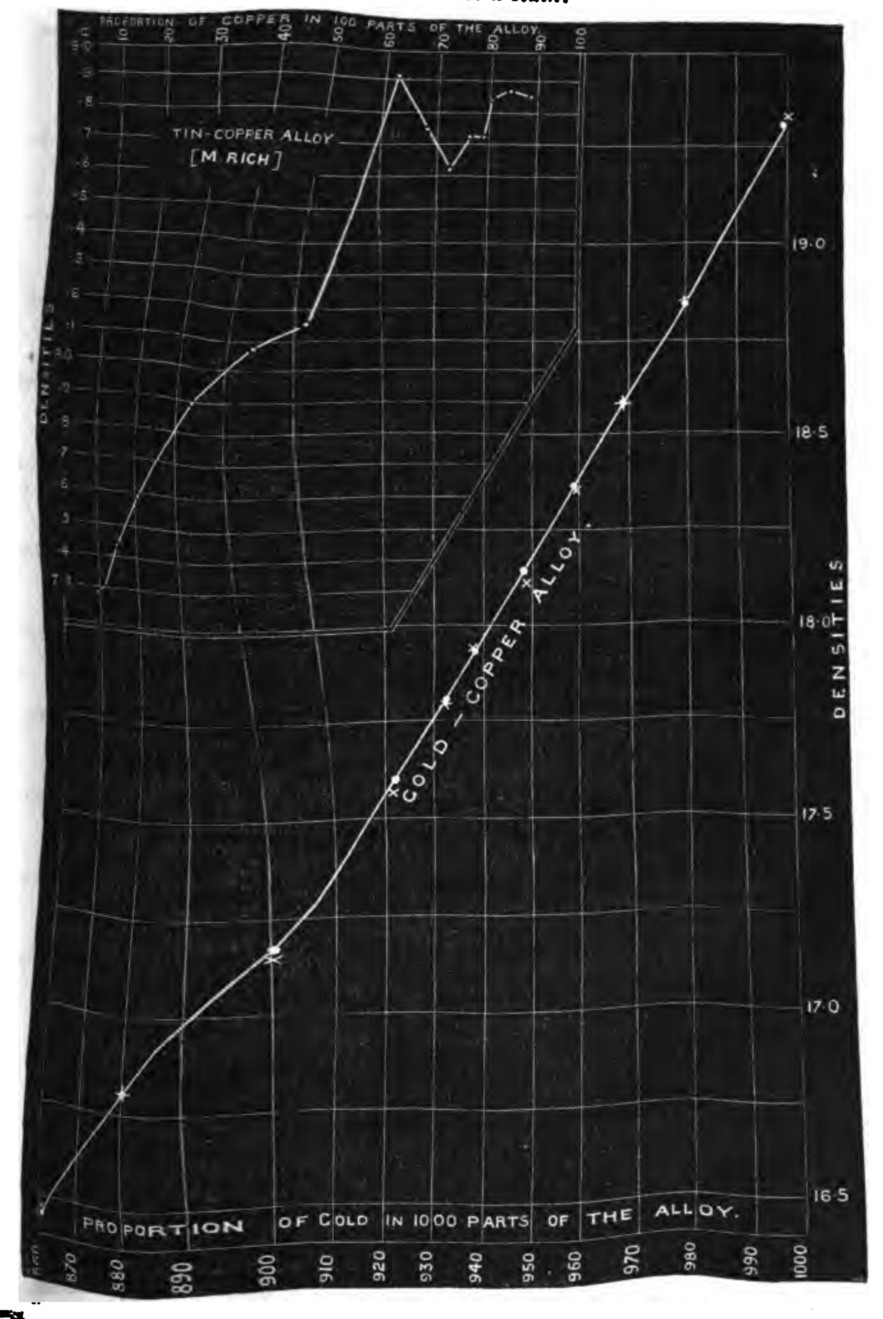
Le vase contenant l'eau distillée ainsi bien purgée d'air était alors replacé sous le plateau de la balance. La cage de platine y était raccrochée et l'on rétablissait l'équilibre au moyen de poids placés dans ce plateau. La température de l'eau était soigneusement notée pendant la durée de la pesée.

Le flan soulevé avec des pinces jusqu'à la surface de l'eau, on constatait alors, en rétablissant l'équilibre de la balance, le poids du liquide déplacé par la cage.

Le tableau suivant donne le résultat de ces expériences :

([1]) *Quatrième Rapport annuel du Directeur de la Monnaie*, 1873. Appendice, p. 46.

Diagrammes des densités des alliages d'or et de cuivre et de cuivre et d'étain.



Densités des alliages d'or et de cuivre.

Titre. 1	Densité de la limaille. 2	Densité des flans. 3	Moyenne. 4	Densité calculée. 5	Différence. 6	Coefficient de dilatation cubique. 7
1,000..	»	19,3184 19,3208 19,3217	19,3203	19,3020*	+0,0183	0,00004245
980,1..	18,787 18,845 18,813	18,8401 18,8392 18,8362	18,8385	18,8355	+0,0030	0,00004270
968,8..	18,719 18,639 18,651	18,5813 18,5778 18,5824	18,5805	18,5804	+0,0001	0,00004284
958,3..	18,512 18,326 18,470	18,3558 18,3571 18,3557	18,3562	18,3605	−0,0043	0,00004296
948,4..	18,119 18,130 18,101	18,1150 18,1213 18,1156	18,1173	18,1378	−0,0205	0,00004308
938,5.. [Au^6Cu.].	17,706 17,796 17,790	17,9354 17,9335 17,9332	17,9340	17,9301	+0,0039	0,00004319
932,0..	»	17,7932 17,7867 17,7943	17,7911	17,7956	−0,0045	0,00004326
922,8..	»	17,5665 17,5677 17,5699	17,5680*	17,6087	−0,0407	0,00004337
900,5.. [Au^3Cu.].	» »	17,1632 17,1676 17,1650	17,1653	17,1750	−0,0097	0,00004360
880,5..	»	16,8086 16,8058 16,8041	16,8062	16,8047	+0,0015	0,00004380
861,4.. [Au^2Cu.].	» »	16,4809 16,4840 16,4848	16,4832	16,4630	+0,0202	0,00004399

La cinquième colonne contient les densités des alliages calculées dans l'hypothèse que la combinaison ne donnerait lieu à aucun changement de volume, et ces résultats sont représentés par une courbe dont les coordonnées sont

d'une part les proportions de l'or dans l'alliage et de l'autre les densités.

Les densités moyennes des flans trouvées expérimentalement sont marquées d'un astérique (*) et concordent complétement avec les nombres donnés par les calculs, ce qui permet de supposer qu'il n'y a pas de changement de volume par suite de l'alliage des deux métaux.

Les proportions d'or dans les alliages examinés varient de 860 et 980 millièmes : dans ces limites se trouvent compris tous les alliages monétaires connus jusqu'à ce jour.

Nous voyons par ces expériences que l'on peut déduire le titre des monnaies d'or de leur densité et que cette méthode permet de vérifier rapidement la valeur d'une quantité considérable de pièces d'or sans les détruire, ce qui peut être d'un certain intérêt pour la vérification des *deniers de boîtes*. Ce procédé n'est pas d'une aussi grande exactitude lorsqu'il s'agit de déterminer le titre d'une seule pièce, les causes d'erreurs ayant plus d'importance pour les petites masses que pour les grandes.

Il n'est pas probable que les alliages soient à leur maximum de densité lorsqu'ils sont sous forme de flans comprimés, car on sait que l'or atteint ce maximum lorsqu'il est précipité de dissolutions à l'état très-divisé. Aussi, dans la suite de ces expériences, avons-nous employé, d'après les indications de M. Riche, nos alliages à l'état de *limaille*.

Cette méthode a l'avantage de supprimer les erreurs provenant des cavités qui se trouvent dans les lingots fondus et des différences de composition intérieure.

Un grand nombre de déterminations ont été faites dans ces conditions, mais il nous a été impossible d'obtenir des résultats concordants; quelques-uns des résultats ainsi obtenus sont mentionnés dans la seconde colonne de notre tableau, mais ils ne sont pas satisfaisants, et nous n'avons pas poursuivi ces expériences pour les alliages au-dessus des 938,5, point où les différences entre les

densités calculées et les densités expérimentales commencent à devenir trop considérables.

Nous exécutons en ce moment les déterminations des densités d'une série complète d'alliages ; mais, sauf le cas de quelque déviation très-considérable poursuivie dans les parties de la courbe qui restent à examiner, nous croyons que l'on peut considérer nos résultats comme définitifs et concluants, au moins dans la pratique.

DE LA RESPIRATION DES PLANTES AQUATIQUES SUBMERGÉES ;

Par M. A. BARTHÉLEMY,

Professeur de Physique au lycée de Toulouse, Docteur ès sciences.

La respiration des plantes aquatiques submergées a été jusqu'ici peu étudiée. Les quelques physiologistes qui s'en sont occupés ont tous pris pour preuve et pour mesure de cette respiration les bulles gazeuses que ces plantes rejettent lorsqu'elles sont exposées au soleil. Pour recueillir et analyser ces gaz, on place, avec MM. Cloëz et Gratiolet, les plantes dans une cloche pleine d'eau, dressée sur un réservoir et exposée au soleil.

Les résultats ainsi obtenus sont assez dénués de vraisemblance pour que les auteurs eux-mêmes ne les aient donnés qu'en introduisant certaines réserves. C'est d'abord la présence de l'azote qu'on attribue à la décomposition de la plante, bien qu'il soit *souvent en quantité plus grande que la substance de la plante paraît en contenir,* puis le grand volume de gaz rejeté, 2 litres en dix heures dans l'expérience de MM. Cloëz et Gratiolet, et qui ferait de cette respiration une des fonctions les plus actives du règne organique. Il est constant aussi pour les mêmes auteurs que les gaz en dissolution dans l'eau, et l'azote lui-même, sont nécessaires au phénomène.

Dès mes premières recherches sur ce sujet, recherches qui datent de plusieurs années, je me suis demandé si ces

dégagements gazeux considérables avaient réellement une origine physiologique et n'étaient pas provoqués par l'expérience elle-même.

Voici les principales expériences qui me paraissent propres à élucider la question.

1° Dans une mare assez profonde dont le fond est garni de plantes aquatiques (*Potamogeton, Nayas,* etc.), je fais descendre une cloche dont le bord est garni de trois pointes destinées à maintenir l'ouverture au-dessus du fond ; la cloche étant entièrement submergée, la température de l'eau de la cloche est celle du liquide ambiant, la pression n'est point modifiée, et les plantes restent soumises aux influences naturelles. Or, dans ces conditions, on n'a trouvé au bout de cinq jours que quelques bulles gazeuses qui étaient de l'azote presque pur. Une autre cloche, dans une mare voisine, est restée *un mois* en place et n'a présenté au bout de ce temps que 2 ou 3 centimètres cubes de gaz, bien que les plantes aient atteint dans un espace de temps un volume considérable.

2° Une cloche pleine d'eau est maintenue soulevée sur des Potamées, de telle sorte que les plantes restent au-dessous du niveau extérieur du liquide, tandis que la partie supérieure de la cloche est frappée par les rayons du soleil. Alors sur les parois intérieures de la cloche se produisent des bulles gazeuses qui finissent par se détacher ; en même temps quelques bulles apparaissent sur les feuilles supérieures des plantes aquatiques, sans qu'on puisse dire si elles proviennent de la plante ou du liquide. Le phénomène s'arrête, d'ailleurs, bientôt.

3° Dans une partie de la mare moins profonde, on dispose une cloche pleine d'eau, de manière que les plantes aquatiques s'élèvent dans l'intérieur de la cloche au-dessus du niveau extérieur, et qu'on retrouve dans les conditions des expériences de MM. Cloëz et Gratiolet. Un thermomètre plongé dans le liquide indique une élévation rapide de température, et l'on voit apparaître sur toute la surface

de la plante des bulles grosses au sommet de la plante, plus petites en bas, et qui cessent de se produire un peu au-dessous du niveau, tout le long d'un plan horizontal. A partir de ce moment des chapelets de bulles gazeuses s'élèvent de toutes les parties des plantes, de l'aisselle des feuilles, des fentes du parenchyme, des parties mortes situées au-dessus du niveau d'équilibre.

Si on laisse les plantes aquatiques dans cette situation, elles meurent et disparaissent peu à peu, tandis qu'une quantité considérable de conferves se développent et envahissent toute la cloche sous forme d'une masse rougeâtre, gorgée de bulles gazeuses formées d'acide carbonique, d'azote et d'oxygène.

Transportées dans une cuve pleine d'eau distillée, les Potamées et les *Nayas* ne donnent que quelques centimètres cubes de gaz, les Valisnéries en donnent moins encore. L'addition d'acide carbonique dissous ne fait que hâter leur décomposition.

Comment ne pas voir dans ces dégagements gazeux l'effet combiné d'une diminution brusque de pression et d'une élévation rapide de température sur les gaz dont sont gorgées les plantes aquatiques, dont les feuilles, la tige et même les racines sont creusées de canaux ou de cavités cloisonnées à vastes méats? Et peut-on appeler physiologique une exhalation gazeuse qui ne s'effectue que dans des conditions exceptionnelles et sans organes déterminés?

J'ai puisé pendant plusieurs jours les gaz ainsi dégagés, en ayant soin de ne pas soumettre les plantes à une succion trop prolongée et de ne recueillir chaque fois que 10 centimètres cubes de gaz. Le premier jour j'ai trouvé 92 pour 100 d'azote; le deuxième jour 85; le troisième jour la proportion d'oxygène était montée à 20 pour 100; le quatrième jour elle est de 28 à 30 pour 100 et reste sensiblement dans ces limites pendant les trois jours qui suivent.

La plante étant restée au repos pendant huit jours et n'ayant, pendant ce temps, dégagé que des traces de gaz,

une nouvelle succion m'a ramené à la proportion de 95 pour 100 d'azote.

Il semble résulter de ces expériences que les plantes aquatiques observées dans leur milieu naturel et à l'état normal ne rejettent pas de gaz, même au soleil, pas plus que les animaux aquatiques, et que les dégagements que l'on a observés jusqu'ici sont provoqués par l'expérience et dus à l'atmosphère gazeuse intérieure.

Pour nous, le *véritable acte respiratoire dans les plantes aquatiques* consiste dans l'absorption de l'air en dissolution dans l'eau, probablement par les racines qui sont gorgées de gaz formés de 30 à 36 pour 100 d'oxygène. Cet air remplit les cavités de la plante, de sorte que l'oxygène est absorbé par la plante ou diffusé dans le liquide extérieur, et la proportion d'azote est d'autant plus grande que la circulation de cet air a été moins active.

Quant à la respiration chlorophyllienne ou cuticulaire, on ne peut la constater que par l'étude des échanges de substances gazeuses dissoutes entre la surface verte et le liquide ambiant. C'est là une question difficile, qui m'occupe depuis longtemps et qui demande encore de nouvelles études.

GRAVURE SUR VERRE PAR L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. PLANTÉ.

J'ai décrit précédemment une expérience dans laquelle un tube de verre, traversé par un fil de platine servant d'électrode à un puissant courant voltaïque, se trouve creusé instantanément en forme de cône ou d'entonnoir, au sein d'un voltamètre contenant une solution saline. Dans d'autres expériences sur les effets lumineux produits par un courant de forte tension, au contact de l'électrode positive ou négative avec les parois d'un vase en verre ou en cristal, humecté d'une solution de sel marin, j'ai eu l'occasion d'observer que le verre ou le cristal était fortement attaqué aux points touchés par l'électrode, et que les anneau

lumineux concentriques, formés tout autour, restaient quelquefois gravés à la surface du verre du voltamètre. En employant, comme solution saline, de l'azotate de potasse, il fallait une force électrique beaucoup moindre qu'avec le chlorure de sodium ou d'autres sels, pour produire ces effets.

Ces observations m'ont conduit à appliquer le courant électrique à la gravure sur verre ou sur cristal. On recouvre la surface d'une lame de verre ou d'une plaque de cristal avec une solution concentrée de nitrate de potasse, en versant simplement le liquide sur la plaque, posée horizontalement sur une table ou dans une cuvette peu profonde. D'autre part, on fait plonger, dans la couche liquide qui recouvre le verre, et le long des bords de la lame, un fil de platine horizontal, communiquant avec les pôles d'une batterie secondaire de 50 à 60 éléments; puis, tenant à la main l'autre électrode formée d'un fil de platine entouré, sauf à son extrémité, d'un étui isolant, on touche le verre, recouvert de la couche mince de solution saline, aux points où l'on veut graver des caractères ou un dessin.

Un sillon lumineux se produit partout où touche l'électrode, et, quelle que soit la rapidité avec laquelle on écrive ou l'on dessine, les traits que l'on a faits se trouvent nettement gravés sur le verre [1]. Si l'on écrit ou si l'on dessine lentement, les traits sont gravés profondément; quant à leur largeur, elle dépend du diamètre du fil servant d'électrode; s'il est taillé en pointe, ces traits peuvent être extrêmement déliés.

On peut graver avec l'une ou l'autre électrode; il faut toutefois un courant moins fort pour graver avec l'électrode négative.

Bien que j'aie obtenu ces résultats en faisant usage de batteries secondaires, il est clair qu'on peut employer de préférence, pour un travail continu, toute autre source d'électricité, de quantité et de tension suffisantes, soit une pile de Bunsen d'un assez grand nombre d'éléments, soit une machine de Gramme ou même une machine magnéto-électrique à courants alternativement positifs et négatifs.

---

[1] On a si souvent besoin d'écrire ou de marquer des traits sur le verre dans les laboratoires que ce procédé y trouvera de fréquentes applications.

MÉMOIRE SUR LA LIQUÉFACTION DE L'OXYGÈNE,

LA LIQUÉFACTION ET LA SOLIDIFICATION DE L'HYDROGÈNE, ET SUR LES THÉORIES DES CHANGEMENTS D'ÉTAT DES CORPS;

PAR M. RAOUL PICTET.

Afin de rendre la lecture de ce Mémoire plus facile, nous l'avons partagé en six Chapitres, traitant chacun un sujet spécial de cette étude.

Le Chapitre Ier est consacré aux *Considérations générales*. Nous y développons le but de ce Mémoire et les lois physiques relatives au changement d'état des corps.

Le Chapitre II contient la *Description des appareils employés*.

Le Chapitre III relate les *Expériences* elles-mêmes.

Le Chapitre IV est affecté aux calculs pour la réduction des observations : détermination de la densité de l'oxygène liquide, des températures minima et des tensions maxima des vapeurs de l'oxygène liquide.

Le Chapitre V est consacré à l'*Hydrogène*.

Le Chapitre VI donne les *Conclusions* que l'on peut tirer de ces expériences et de ces résultats.

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Tous les phénomènes de la chaleur ont été révélés primitivement à l'homme par l'intermédiaire du sens du toucher.

L'impression de froid et de chaud, née de la modalité particulière des sensations tactiles, a été tout d'abord attribuée à un fluide spécial, le *phlogistique*, ou la *chaleur*, répandu dans tous les corps à un degré différent. Cette théorie, admise pendant tant de siècles, était le pendant des hypothèses alors en vogue sur la lumière et devait, presque

forcément, découler de l'esprit plutôt analytique qui guidait la Science à cette époque.

Mais, peu à peu, plusieurs catégories de phénomènes furent rangées dans le chapitre de la chaleur, bien que le sens du toucher fût complétement exclu de l'étude de ces manifestations calorifiques. La *calorimétrie* prit naissance, ainsi que l'étude du changement d'état des corps. Le nom de *chaleur latente* ou *insensible* est encore resté dans la littérature scientifique, et précise bien cette phase particulière par laquelle a passé l'esprit humain.

La route nouvelle, ouverte aux investigations, ne tarda pas à faire apparaître un champ tellement fertile en découvertes de toutes espèces, qu'on peut affirmer que toutes les connaissances humaines en ont profité.

La Théorie mécanique de la chaleur, qui en est sortie de toute pièce, est une œuvre immense, où la Philosophie, autant que la Physique et la Chimie, ont trouvé une abondante moisson de faits, d'explications, de rapprochements qui ont éclairé d'une vive lumière le chaos dans lequel tâtonnaient les chercheurs d'autrefois,

Cette grandiose découverte consiste à supprimer complétement le *phlogistique* ou la chaleur en elle-même et à la remplacer par le mouvement des particules constituantes des corps. L'étude de la chaleur est devenue l'étude du mouvement : mouvements intimes d'atomes, de molécules invisibles, que le microscope ne saurait distinguer, mais que l'on prouve aujourd'hui et démontre d'une manière aussi saisissante que si on les voyait directement.

Le terrain de la lutte s'est ainsi complétement déplacé, et l'étude de la *constitution des corps* est devenue une condition essentielle de l'étude de la chaleur. Ces deux chapitres sont inséparables et doivent se traiter ensemble.

La *Théorie des gaz*, telle qu'elle a été admirablement développée par M. Clausius, est un des résultats les plus remarquables et les plus directs de ce progrès scientifique.

Le but que nous poursuivons dans ce Mémoire est de nous servir de la Théorie mécanique de la chaleur, devenue classique aujourd'hui, pour expliquer quelques phénomènes anomaux ou semblant tels, qui paraissent plus ou moins contradictoires, soit avec les lois générales de la Physique, soit avec la théorie de M. Clausius, et de les ramener, par la méthode expérimentale, à des phénomènes de même nature ne créant aucune exception aux lois précitées.

Afin d'établir la question d'une manière bien précise, nous allons décrire en quelques mots les phénomènes que nous visons.

Presque tous les corps connus sont susceptibles de passer par les trois états : gazeux, liquide et solide.

Pour un même corps, ces trois états exigent des températures différentes : l'état solide correspond à la température la plus basse, l'état liquide à une température plus élevée et l'état gazeux à une température supérieure encore.

On admet, en conséquence, que les particules constituantes des corps, appelées *molécules* et *atomes*, s'attirent entre elles et tendent à se rapprocher, mais qu'une force opposée résiste à cette tendance et lutte contre cette attraction. Cette force serait le *mouvement calorifique*, et ce mouvement est en rapport avec la *température*.

Cette loi générale implique l'idée que tous les corps, *sans exception*, sont constitués d'une manière analogue et que toutes les particules constituantes sont soumises aux forces de la *cohésion* et du mouvement de la chaleur.

On peut déduire de là que, si la chaleur diminue de plus en plus dans un corps gazeux, la cohésion moléculaire l'amènera forcément à l'état liquide et solide; sans quoi l'hypothèse de la généralité de la loi serait fausse.

M. Regnault, dans ses mémorables expériences sur la compressibilité des gaz, a mis en lumière un point important : toutes les vapeurs comprimées, lorsqu'elles arrivent

près du point de leur liquéfaction, *se compriment plus* que ne l'indique la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, loi qui s'applique à un gaz idéal absolument parfait.

Ce résultat montre évidemment que les forces moléculaires, soit la cohésion, s'ajoutent à la pression pour rapprocher encore les molécules libres qui pénètrent dans leur sphère d'attraction et vont se précipiter en gouttelettes liquides.

Toutes les vapeurs des liquides connus, depuis les vapeurs de mercure, celles de l'eau, de l'alcool, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, subissent la même influence; toutes, elles se compriment plus que ne le ferait un gaz parfait.

Seuls, les gaz *appelés permanents* échappent à cette altération spéciale *aux vapeurs,* nommées ainsi par opposition aux gaz parfaits.

Ils éprouvent même une altération inverse sous l'action de fortes pressions, c'est-à-dire qu'ils se compriment *moins* que ne le voudrait la loi de Mariotte et de Gay-Lussac.

M. Regnault a montré que l'hydrogène en particulier se comprime passablement moins que l'azote et l'oxygène ; les deux derniers gaz suivent presque absolument la loi de Mariotte avec des écarts extrêmement faibles pour des pressions de 30 et 50 atmosphères.

Si l'on appelle *covolume* d'une vapeur la différence que l'on observe entre son volume, sous une pression et une température données, et le volume qu'elle devrait occuper si la loi de Mariotte et de Gay-Lussac était rigoureusement exacte, on trouve que le covolume des vapeurs est toujours *positif,* tandis que celui des gaz permanents est presque nul ou négatif.

En se basant sur ces résultats et admettant la théorie de M. Clausius sur la constitution des gaz et des vapeurs, on est appelé à reconnaître que certaines molécules, bien que rapprochées considérablement les unes des autres, tendent plutôt à *se repousser* qu'à *s'attirer*, puisque la pression

augmente plus vite que le calcul ne l'indique, dans l'hypothèse où la cohésion serait nulle.

Pour une différence de volume de moitié, c'est-à-dire en comprimant une masse gazeuse dont le volume est 1 et la réduisant à un volume égal à $\frac{1}{2}$, pour les gaz permanents la pression a plus que doublé, pour les vapeurs elle reste inférieure au double de la pression initiale.

Il est évident que ces résultats sont un puissant argument en faveur de la non-généralité de la *cohésion*, qui ne serait qu'une force accidentelle ou spéciale à certains corps et pourrait même être remplacée dans quelques cas par une force répulsive et opposée.

M. Natterer, professeur de Physique à Vienne, a voulu déterminer expérimentalement jusqu'où l'on peut comprimer les gaz appelés *permanents* et quelle est, au point de vue des volumes, l'influence de pressions colossales pouvant atteindre presque 3000 atmosphères. Il espérait obtenir, par l'intermédiaire de cette puissance gigantesque, un changement d'état, à cause du rapprochement considérable des molécules gazeuses.

Si la cohésion des molécules gazeuses eût été tant soit peu appréciable, il est certain à première vue que ce changement d'état devait s'opérer.

Voici quelques chiffres obtenus par M. Natterer dans ses expériences, faites en 1854, à la suite des observations recueillies par M. Regnault.

Hydrogène, oxygène et azote. — M. Natterer a comprimé l'hydrogène, l'oxygène et l'azote de la pression atmosphérique jusqu'à une pression de 2790 atmosphères. Il réglait ses observations de la manière suivante :

Dans le même espace clos, il introduisait progressivement des volumes égaux d'hydrogène, par exemple 10 volumes égaux au volume initial. Un manomètre spécial et très-sensible indiquait la pression correspondante.

Dans le tableau suivant, la première colonne indique les volumes de gaz comprimés dans le volume primitif,

la seconde colonne donne les pressions observées en atmosphères, et la troisième les différences de ces pressions.

Hydrogène.			Oxygène.			Azote.		
Volum.	Atmosph.	Diff.	Volum.	Atmosph.	Diff.	Volum.	Atmosph.	Diff.
0	0	8	0	0	7	0	0	5
8	8		7	7		5	5	
18	18	10	17	17	10	15	15	10
28	28		27	27		25	25	
68	68	10	157	157	10	75	75	10
78	78		167	167		85	85	
128	134	12	227	232	11	225	240	12
138	146		237	243		235	252	
238	274	13	277	287	11	275	306	15
248	287		287	298		285	321	
358	438	16	357	382	12	355	444	22
368	454		367	494		365	466	
418	539	17	417	463	16	415	600	30
428	556		427	479		425	630	
458	608	19	457	539	24	455	729	35
468	627		467	563		465	764	
488	665	20	487	614	27	485	840	42
498	685		497	641		495	882	
538	775	24	537	764	36	535	1095	64
548	799		547	800		545	1159	
598	930	28	597	1010	46	595	1546	94
608	958		607	1056		605	1640	
668	1134	30	647	1284	70	646	2046	110
678	1164		657	1354		655	2156	
758	1434	37				675	2394	128
768	1471					685	2522	
828	1701	40				695	2654	136
838	1741					705	2790	
878	1904	44						
888	1948							
908	2044	54						
918	2098							
948	2277	70						
958	2347							
978	2505	89						
988	2594							
998	2689	101						
1008	2790							

Nous mettons en regard les trois gaz observés ; l'oxygène ne monte que jusqu'à une pression de 1354 atmosphères, limites supérieures obtenues pour ce corps.

Le tableau précédent prouve d'une manière évidente que la loi de Mariotte est absolument fausse dès que l'on dépasse une pression de 100 atmosphères, cela pour les trois gaz étudiés.

Pour les pressions relativement modérées, c'est l'oxygène qui suit le plus exactement la loi de Mariotte, mieux que l'hydrogène. Par contre, aux pressions supérieures les écarts s'accentuent très-nettement, et, lorsque l'on a comprimé 657 volumes d'oxygène, la pression, qui devrait théoriquement être de 657 atmosphères, est égale à 1354 atmosphères, c'est-à-dire plus que double.

Dans les mêmes conditions, l'hydrogène présente une pression de 1104 atmosphères et l'azote de 2156. On voit par ces chiffres que les molécules gazeuses doivent *se repousser* avec une énergie considérable, puisque 10 volumes d'oxygène amènent une augmentation de 70 atmosphères et de 110 pour l'azote.

Ces résultats, traduits par une courbe dont les abscisses représentent les volumes comprimés et les ordonnées les pressions correspondantes, indiquent une tendance manifeste vers une limite de compressibilité qu'il n'est pas possible de dépasser. Cette limite correspond au point où la courbe devient asymptotique à l'ordonnée verticale. Alors, pour une très-petite augmentation dans la quantité de gaz introduite dans le volume primitif, la pression augmente d'une quantité infinie.

C'est ce qui doit arriver probablement quand on a amené, par le seul fait de la compression, les molécules du gaz au contact absolu. Les espaces intermoléculaires devenant nuls, toute diminution de volume est impossible, à cause de l'*impénétrabilité* de la matière.

Ces considérations, appuyées sur des faits irrécusables,

semblent donc infirmer d'une façon sérieuse la *généralité de la cohésion.*

Il semblerait, d'après ces expériences, ainsi que l'explique M. Clausius, que la cohésion moléculaire pour tous les gaz permanents serait nulle et que les écarts de la loi de Mariotte, tels que nous venons de les exposer, auraient pour cause essentielle le *volume matériel des molécules et des atomes, leur épaisseur ou leur diamètre.*

Dans les vapeurs, au contraire, la cohésion exercerait de suite son action, même sous de faibles pressions, ce qui motiverait l'écart en sens inverse que l'on observe en comparant les vapeurs et les gaz permanents.

Ce sont essentiellement ces phénomènes et ces explications, basées sur les expériences de MM. Regnault et Natterer, et la théorie de M. Clausius, que nous désirons étudier plus à fond, et cela en nous servant d'un travail précédent relatif aux rapports qui existent entre les différentes propriétés physiques et chimiques des liquides volatils ([1]).

Nous avons démontré dans le travail dont il s'agit que, pour *une même température, la cohésion de tous les liquides est la même;* c'est-à-dire que les forces moléculaires qui lient entre eux 2 atomes ou 2 molécules d'un liquide quelconque ont une puissance égale, lorsque la température est la même, pour tous les liquides.

On peut exprimer ce théorème de cette manière : si l'on prend tous les liquides volatils à une même température et que l'on calcule le travail dépensé pour arracher de ce liquide à cette température un atome α et le rendre libre de la cohésiou qui le retient, le travail dépensé sera identiquement le même pour tous les liquides sans exception.

Cette loi prouve que l'état liquide ne se manifeste pas

([1]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. LV, p. 66.

indistinctement quelle que soit la puissance de la cohésion: il faut que cette cohésion représente une certaine puissance K agissant à une distance l entre 2 molécules, de telle sorte que le travail de condensation ou de volatilisation corresponde pour une température t à cette quantité constante. Sans cette condition essentielle, *la liquéfaction ne saurait être obtenue.*

La seule force connue qui lutte directement contre la cohésion, c'est la chaleur. On admet qu'elle donne aux éléments constitutifs des corps des mouvements d'oscillation pendulaire, dont l'amplitude est une fonction de la température.

Une foule de considérations, tirées essentiellement des variations dans les chaleurs latentes internes, telles qu'elles sont fournies par les Tables de M. Regnault, des lois qui unissent les tensions des vapeurs avec la température, des lois de la dilatation, etc., etc., me font émettre l'hypothèse que la température est directement proportionnelle, suivant une fonction simple, à l'*amplitude* du mouvement calorifique.

Si l'on prenait comme mesure une fraction très-petite du millimètre, analogue à celle dont on se sert pour mesurer les ondulations lumineuses, on trouverait qu'une oscillation double correspond à une température absolue double; une oscillation triple comme longueur donnerait une température trois fois plus élevée.

Le zéro absolu correspondrait à la longueur d'oscillation nulle, comme un pendule qui serait arrêté.

Cette définition de la température s'accorde avec celle que nous avons donnée précédemment (1) : elle consiste à dire que la température d'un corps est absolument définie quand on connaît le *potentiel dynamique* d'un corps entre

(1) *Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, séance du jeudi 20 décembre 1877.

une température t' quelconque, prise comme point de départ, et une température t variable, mais toujours exprimée par l'équation dynamique où elle entre.

Le calcul des tensions de la vapeur d'eau basé sur cette théorie s'accorde à 1 millimètre près, pour toutes les températures comprises entre 200 degrés et zéro. Nous pensons donc pouvoir donner comme très-probable cette expression de la température et nous la considérons comme la mesure de *l'amplitude du mouvement calorifique.*

Est-ce à dire que, lorsque l'on a un corps à t^o, tous les éléments de ce corps, sans exception, vibrent de telle sorte que les amplitudes soient *toutes rigoureusement égales ?* Nullement; au contraire même, certaines vibrations interfèrent entre elles et produisent, tantôt des vibrations plus longues, tantôt des vibrations plus courtes. La température du corps correspond à la moyenne de tous ces mouvements élémentaires et donne la résultante dynamique des travaux partiels qui constituent la provision de force accumulée dans ce corps, provision que nous appelons son *potentiel.*

Cette manière d'envisager l'action de la chaleur peut se démontrer expérimentalement par les changements d'état des liquides en vapeur et réciproquement.

En effet, prenons une vapeur quelconque sous une pression P et une température t.

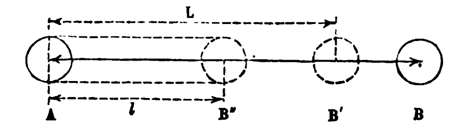
Dans ces conditions, l'intervalle intramoléculaire qui sépare les molécules libres de la vapeur est inversement proportionnel au nombre de ces molécules. Pour un nombre double, l'intervalle sera devenu moitié.

Appelons K la puissance constante pour tous les liquides, qui doit représenter l'énergie de la cohésion à la température t et appelons l la longueur de l'oscillation calorifique correspondant à la température t.

La *fig.* 1 représente 2 molécules de cette vapeur prises à la pression P et à la température t. La dis-

tance des molécules A et B est AB et l'on peut faire varier cette distance à volonté en augmentant la pression du gaz.

Fig. 1.



Appelons L la *distance minimum* à laquelle la cohésion agit avec assez d'énergie pour passer par la valeur K et soit AB″ = l la longueur d'oscillation calorifique correspondant à la température t. Nous pouvons suivre pas à pas tous les phénomènes qui vont se passer.

Il est évident, dans ce premier cas, que, tant que la pression P maintient les molécules A et B à une distance AB, *la cohésion ne pourra pas amener la liquéfaction,* car sa puissance est inférieure à K, limite nécessaire; par conséquent on pourra comprimer les vapeurs et introduire dans le même volume une nouvelle quantité d'éléments gazeux.

Lorsque la pression sera arrivée à une valeur P′, la distance AB sera réduite à la longueur AB′. A ce moment précis, la cohésion étant devenue égale à K, la molécule B se précipitera sur la molécule A et formera une molécule de liquide.

Les 2 molécules, dans ce rapprochement, développeront beaucoup de chaleur, puisque la première oscillation sera égale à AB′ et que quelques instants plus tard elle sera réduite à AB″. La force vive perdue et cédée aux parois du réservoir représente la *chaleur latente de condensation :* c'est le travail de la cohésion entre les limites AB′ et AB″.

Les variations de volume du gaz et du liquide condensé permettent de déterminer le rapport des longueurs $\frac{AB'}{AB''}$.

Ce changement de volume est considérable pour les liquides de volatilité moyenne.

Par ce moyen, et par le simple jeu de la loi de Mariotte et de la cohésion moléculaire, nous nous rendons très-bien compte de la manière dont se passe la liquéfaction d'une vapeur.

Il faut commencer par rapprocher les molécules jusqu'à une certaine limite où la cohésion est suffisante, puis, dès cet instant, la température supposée constante, la pression l'est aussi, quelle que soit du reste la quantité de vapeur que l'on introduise dans le même espace. La pression P' sera maximum. La chaleur latente dégagée est fonction des longueurs AB' et AB'' et du nombre de molécules qui se condensent; elle l'est, par conséquent, aussi de la valeur de K correspondant à la température de condensation t^o.

Si l'on envisage successivement dans les mêmes conditions toutes les vapeurs connues, on doit trouver l'explication de tous les phénomènes correspondant aux changements d'état gazeux en liquide.

Faisons cet examen, en choisissant les liquides dans leur ordre de volatilité.

On peut d'avance reconnaître que la puissance avec laquelle 2 molécules s'attirent est variable suivant la nature du corps.

Plus un liquide sera fixe, plus son point d'ébullition sera élevé sur l'échelle thermométrique, plus la cohésion réunit avec force ses particules constituantes.

Aussi l'on en conclut que la distance à laquelle les molécules de ce corps s'attireront à une température t sera plus grande que la distance correspondant, dans les mêmes conditions, à 2 molécules d'un liquide plus volatil.

Prenons comme exemple l'eau et l'éther sulfurique et comprimons leurs vapeurs à une température de 30 degrés. La distance AB' pour l'eau sera plus grande que pour l'éther; par conséquent, d'après la loi de Mariotte, la

pression de la vapeur d'eau sera plus faible que celle qui correspond aux vapeurs d'éther.

Le rapport des pressions sera exactement proportionnel au pouvoir volatil.

La longueur AB′ correspond à $31^{mm},548$ de mercure pour l'eau et à $634^{mm},80$ pour l'éther.

Pour les deux liquides, la pression n'est pas la même. Par contre, la longueur des oscillations calorifiques AB″ sera égale pour les deux liquides après la condensation. La chaleur latente dégagée dans ces deux cas sera donc uniquement proportionnelle au nombre de molécules qui se seront combinées par la cohésion en liquide, à une constante K spéciale à la température *t* et à la fonction qui lie l'accroissement de la puissance de la cohésion par rapport aux distances qui séparent les molécules A et B.

En comparant successivement l'eau à l'éther sulfurique, à l'acide sulfureux, à l'ammoniaque, à l'acide carbonique, on voit que la distance AB′ à laquelle s'opère la condensation diminue de plus en plus à mesure que l'on choisit un liquide plus volatil ; à zéro l'eau se condense sous une pression de 4 millimètres, l'acide sulfureux en exige 1165, l'éther méthylique 1879, enfin l'acide carbonique réclame près de 30 atmosphères.

Il est évident que plus on choisit des vapeurs rebelles à la condensation, moins il y a d'écart entre le volume du liquide condensé et celui des vapeurs. Cette remarque est importante, car elle prouve que le seul élément variable est la puissance de la cohésion suivant la nature intime des vapeurs.

Nous voyons, par tout ce qui précède, que dans la condensation de 2 molécules gazeuses A et B, il faut réaliser deux conditions :

1° Rapprocher suffisamment ces molécules pour que la distance AB′ à laquelle on les amène corresponde à une attraction minimum égale à K.

2° Il est *nécessaire* et *indispensable* que la distance AB′ soit plus grande que AB″, longueur d'oscillation de la température.

En effet, si l'attraction des molécules gazeuses est faible et que pour une température t la longueur d'oscillation l correspondant à la température soit plus grande que la distance à laquelle on doit rapprocher les deux molécules pour que la puissance de la cohésion soit K, *la liquéfaction devient impossible, puisqu'à cette température t l'écart minimum est trop grand pour permettre le changement d'état.*

Cette seconde condition explique entièrement tous les phénomènes qui se rapportent aux gaz appelés *permanents.* Il ne suffit pas, pour condenser ces gaz, de leur faire subir d'énormes pressions, il faut amener la longueur d'oscillation calorifique à devenir inférieure à AB′ et, pour cela, il faut abaisser leur température, il faut ôter la chaleur, réduire les mouvements calorifiques au minimum. Alors, AB″ étant très-petit, aussi petit que possible, on peut espérer que la distance AB′, à laquelle la cohésion passe par la valeur K, sera plus grande que AB″. *Dans ce cas seulement,* la liquéfaction s'obtiendra.

Jusqu'à présent, on croyait que la *pression* et la *température* étaient ainsi liées ensemble que l'on *pouvait toujours remplacer l'une par l'autre.* Cela est vrai dans certaines limites que nous avons définies par cette explication.

Presque tous les liquides volatils permettent d'établir la table des tensions de leurs vapeurs saturées; ces Tables indiquent le rapport qui existe entre l'augmentation de la pression P et la température t. Mais ces Tables sont absolument impossibles à donner pour des valeurs de t très-élevées, et l'expérience a prouvé que, pour une certaine température t, le liquide passe spontanément en vapeur sans changer de volume. A partir de ce point, la liquéfaction des vapeurs ainsi formées devient impossible.

Pour l'eau, cette température est intermédiaire entre 400 et 500 degrés. Pour l'éther, elle est plus basse; pour l'acide sulfureux, elle n'atteint pas 250 degrés. Pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, elle est encore moins élevée; enfin, pour les gaz permanents, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, ce point est inférieur à la température ambiante.

Cette explication permet donc de considérer comme générale la loi de la cohésion, et elle montre qu'il est indispensable, pour liquéfier ces gaz, de se servir des deux moyens indiqués :

Obtenir de fortes pressions;
Obtenir un très-grand froid.

Ces deux moyens sont nécessaires, doivent s'employer simultanément et ne peuvent se remplacer par aucun expédient.

La méthode analytique qui nous a conduit à ce résultat permet de nombreuses applications. Toutes les lois qui régissent les variations des chaleurs latentes internes, externes, les tensions des vapeurs volatiles, les chaleurs spécifiques, les mélanges des liquides volatils, les mélanges de gaz et de vapeurs, en un mot, toute la calorimétrie et la Thermodynamique se résument dans le problème de Physique que nous venons d'exposer.

Toutes ces applications trouveront leur place dans un Mémoire spécial que nous préparons. Ici, nous voulons seulement démontrer expérimentalement que les déductions précédentes se rapportant aux gaz permanents sont exactes.

II. — Description des appareils.

Dans le Chapitre précédent, nous avons établi l'antagonisme apparent qui existe entre les vapeurs et les gaz permanents, antagonisme reposant surtout sur les anomalies

de la loi de Mariotte et l'impossibilité de liquéfier ces gaz malgré des pressions fantastiques.

La théorie nous a conduit à reconnaître la nécessité de modifier l'état des gaz permanents de deux manières : les soumettre à des pressions de plus en plus énergiques et abaisser leur température aussi bas que possible.

Nous allons maintenant décrire les moyens mécaniques que nous avons choisis pour atteindre ce double but.

Avant d'arrêter un dispositif en vue d'un résultat bien défini, il faut poser toutes les conditions requises pour assurer une marche régulière, pour éliminer les *alea*, l'imprévu, qui viennent trop souvent à la traverse voiler la netteté des phénomènes à observer et introduisent des éléments perturbateurs qui gênent l'exactitude des observations.

Pour arriver à liquéfier les gaz permanents, nous trouvons cinq conditions essentielles que le dispositif mécanique doit remplir. Elles sont toutes basées sur les résultats connus, relatifs à la liquéfaction des autres vapeurs. Ce sont :

1° Agir sur un gaz *absolument pur*, sans aucune trace de gaz étranger ;

2° Disposer d'une compression méthodique de ce gaz, pouvoir atteindre des pressions énergiques et pouvoir mesurer ces pressions exactement ;

3° Avoir à sa disposition les températures les plus basses possibles et pouvoir les maintenir indéfiniment, tout en soustrayant de la chaleur à ces basses températures ;

4° Disposer d'une grande surface de condensation maintenue à ces basses températures ;

5° Pouvoir utiliser la détente des gaz de la pression considérable à la pression atmosphérique, détente qui, s'ajoutant aux moyens précédents, *oblige* la liquéfaction.

Ces cinq conditions sont aussi importantes l'une que l'autre. Si l'on avait un gaz impur, la liquéfaction se rap-

porterait peut-être au gaz étranger ; les lois des pressions rapportées aux températures sont troublées par la présence de gaz étrangers dans le gaz que l'on étudie ; il faut donc absolument travailler sur un gaz chimiquement pur. Comme pression, une limite de 800 atmosphères nous a paru suffisante pour une première série d'expériences. Nous nous servons d'un manomètre métallique exécuté exprès dans ce but chez M. Bourdon et gradué avec le plus grand soin au moyen de pressions hydrauliques mesurées à la balance. Sans être absolument parfait, cet appareil présente assez d'exactitude pour que l'on connaisse une pression à 1 ou 2 atmosphères près, ce qui est suffisant.

Tout le système de la production des basses températures fera le sujet de la description ci-après ; c'est la partie mécanique la plus dispendieuse et la plus délicate. Il faut disposer d'une grande surface de condensation pour les gaz comprimés, car la plupart des expériences entreprises précédemment dans ce but ont échoué faute d'avoir pris assez de précautions de ce côté-là.

Une surface donnée ne condense qu'un poids défini de vapeurs. Si cette surface est exiguë, si les parois sont mauvaises conductrices de la chaleur, le phénomène de la condensation sera excessivement ralenti. C'est pour cette raison que nous ne voulons pas nous servir de tubes épais en verre et que nous donnerons un grand développement au tube de métal destiné à opérer la condensation du gaz. Enfin, dans le cas où la pression obtenue, jointe à l'influence de la température, ne suffirait pas pour amener la liquéfaction à l'*état statique*, on peut la contraindre par la détente du gaz.

Supposons, en effet, que le gaz soit comprimé à 500 atmosphères de pression et soit maintenu à — 100°. Dans ces conditions, il serait encore gazeux. Si nous le détendons de la pression 500 atmosphères à la pression atmo-

sphérique, cette détente produira un travail considérable. Ce travail sera fourni au détriment de la température du gaz, mais cet abaissement de température pourra être tel que le gaz perde toute trace de chaleur et qu'une partie de ce gaz passe par le zéro absolu, ce point particulier où la vibration calorifique est nulle. Dans ce cas, évidemment, *la cohésion, si elle est une force générale,* amènera l'état liquide et même solide du corps étudié.

Pour appuyer cette déduction sur des chiffres plus précis, nous dirons que 1 kilogramme d'oxygène par le travail de détente produirait 49664^{kgm}, tandis que la chaleur totale représentée par 1 kilogramme d'oxygène de — 100° au zéro absolu n'est que de $37^{cal},9$ qui, transformées en travail, ne font que 16334^{kgm}.

Ce résultat montre donc que la détente complète ne sera *pas possible*; mais un gaz a comme caractère distinctif une détente illimitée : donc, ce caractère devant se perdre pendant le mouvement, une partie du gaz se condensera et passera à l'état liquide ou solide. Si ce changement n'avait pas lieu, une partie du gaz deviendrait une poussière inerte, et alors la cohésion ne serait point une loi générale de la nature.

C'est donc un critérium absolu et définitif. La détente des gaz comprimés servira de preuve irrécusable.

Voilà les principales conditions qui nous ont guidé dans la disposition mécanique que nous avons adoptée pour la liquéfaction des gaz permanents.

Nous allons maintenant décrire sommairement les appareils eux-mêmes.

Ils se divisent en trois parties distinctes :

1° Une circulation d'acide sulfureux, servant à produire une première chute de température;

2° Une circulation d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote, servant à amener une seconde chute de température;

3° La production de l'oxygène en vase clos, mis en communication avec l'acide carbonique solidifié par un long tube mince complétement noyé dans cet acide carbonique.

La *Pl. I* représente l'ensemble du dispositif en élévation et en plan.

C'est dans un corps de bâtiment appartenant à la Société genevoise de construction d'instruments de Physique que ces appareils ont été disposés.

M. Th. Turrettini, le directeur de cette Société, a bien voulu m'autoriser à me servir de ses locaux et de sa machine à vapeur pour faciliter mes recherches et mes expériences.

Je profite de cette occasion pour lui en témoigner ma sincère reconnaissance, ainsi qu'à la Société qu'il dirige. Tous les instruments qui m'ont servi ont été construits dans ses ateliers, et c'est uniquement grâce à leur perfection que nous avons obtenu des résultats précis sans aucun accident quelconque.

La *fig.* 1 de la *Pl. I* représente en élévation l'ensemble des appareils. On voit d'abord deux grandes caisses U et V que le plan de la figure coupe par la partie médiane.

Dans la caisse supérieure U se trouve un grand tube de cuivre R, ayant $0^m,12$ de diamètre et $1^m,10$ de longueur.

Ce tube traverse la caisse de part en part dans une position légèrement inclinée. La différence de niveau entre les deux extrémités est de $0^m,12$.

C'est dans ce tube que l'on introduit de l'acide sulfureux liquide par le tube *z*, aboutissant à la partie inférieure de ce réservoir sur la génératrice supérieure du cylindre. Lorsque l'acide sulfureux s'est accumulé dans ce récipient, de telle manière que le niveau du liquide touche l'orifice du tube *z*, la surface de ce liquide est maximum, car elle s'étend d'un bout à l'autre du tube sur la plus grande section.

Un robinet r, ayant une section de $0^m,020$ de diamètre, est placé sur la partie supérieure du grand tube contenant l'acide sulfureux. Ce robinet fait face au tuyau d'entrée du liquide placé à l'autre extrémité.

Un long tube de $0^m,025$ de diamètre réunit ce robinet r avec l'aspiration d'une première pompe P.

Si l'on met cette pompe en action par l'intermédiaire d'une transmission mécanique, elle produira un vide considérable sur l'acide sulfureux contenu dans le tube R. Aussitôt la volatilisation de l'acide sulfureux sera excitée et la température de ce liquide s'abaissera promptement. Elle deviendra d'autant plus basse que le vide sera plus parfait.

Dans les laboratoires de Physique, on se sert généralement de pompes pneumatiques pour faire le vide ; ces appareils délicats ne pouvaient convenir à ces sortes d'expériences qui demandent une continuité de marche de bien des heures et la soustraction d'une énorme quantité de chaleur ; d'un autre côté, les pompes ordinaires ne donnent pas un rendement excellent et ne permettent pas facilement d'obtenir un vide complet. J'ai tourné la difficulté en accouplant deux pompes industrielles semblables à celles qui nous servent dans nos appareils à glace, et associées de telle sorte que l'aspiration de la seconde pompe P' (*Pl. I, fig.* 2) corresponde à la compression de la première P.

Grâce à cette disposition, les espaces nuisibles de la première pompe, les fuites latérales du piston, les petites imperfections mécaniques inhérentes à des instruments de grande taille et industriels, sont complétement supprimés, et l'aspiration devient aussi énergique que celle de la meilleure machine pneumatique.

Quelques chiffres suffiront pour démontrer la remarquable puissance de cet accouplement.

Avec une excellente machine pneumatique faisant le vide à $\frac{1}{2}$ millimètre et ayant des cylindres de 750 centi-

mètres cubes, j'ai fait le vide sur un flacon contenant de l'acide sulfureux liquide. Le poids du flacon et de l'acide était de 320 grammes. Le flacon était entouré de chiffons et de déchets de coton pour éviter le rayonnement extérieur de la chaleur et la conductibilité.

Après avoir pompé sans arrêt plus de trois quarts d'heure, étant quatre pour nous relayer, la température marquée par un thermomètre étalon à alcool n'était que de — 54°. Vingt minutes plus tard elle ne fut que de — 55°, et il nous fut impossible de la faire baisser davantage.

Avec les deux pompes accouplées ainsi que nous l'avons décrit, la température du tube R, relevée par le même thermomètre à alcool indique — 30° après quatre minutes de marche, — 45° après dix minutes, et enfin descend progressivement jusqu'à — 73°, la limite la plus basse que nous ayons pu atteindre.

Le thermomètre à alcool se glisse dans un petit manchon en cuivre dont la bouche ouvre contre le flanc du grand réservoir R. L'autre extrémité est fermée et tout le tube est noyé dans l'acide sulfureux liquide. On verse dans ce manchon un peu d'alcool absolu qui établit un contact entre les parois du tube et le thermomètre.

Les pompes P et P′ sont en fonte; elles sont construites sur le système de M. Daniel Colladon, appliqué aux compresseurs à air. La tige du piston est creuse, et l'on entretient une circulation d'eau qui permet au presse-étoupe de se conserver longtemps sans subir l'action nuisible de l'élévation de température, qu'il est presque impossible d'éviter sans cet artifice. La garniture du presse-étoupe est composée de deux parties, séparées par un anneau métallique. Cet anneau fait l'office de chambre et sert à éviter les rentrées d'air. Voici comment :

La seconde pompe P′ comprime l'acide sulfureux jusqu'à une pression de 1 à 2 atmosphères dans un condenseur C.

Ce condenseur est en cuivre et affecte la forme d'une chaudière tubulaire. Un courant d'eau ordinaire traverse les tubes de ce condenseur et enlève la chaleur fournie par le changement d'état. Puisque la pression produite par la seconde pompe à la compression dépasse la pression atmosphérique, il suffit de réunir par un tube l'anneau métallique logé dans les deux garnitures des deux pompes P et P' avec la canalisation qui joint la pompe P' au condenseur C. On ne s'expose ainsi en aucune façon à des rentrées d'air dans l'appareil. Cet accident, s'il avait lieu, paralyserait immédiatement la marche des pompes, car la pression des gaz dans le condenseur C irait constamment en croissant et dépasserait rapidement les limites admises.

Cette précaution, uniquement du domaine de la pratique, est absolument indispensable pour assurer un fonctionnement de quelque durée.

Le volume de la pompe P est de 3 litres par cylindrée, ce qui explique la rapidité avec laquelle la température descend dans le tube R dès le commencement de la mise en marche.

Les soupapes des pompes P et P' ont été faites avec un soin tout particulier; elles sont en acier et le siége des clapets est en bronze. Un rodage prolongé permet une parfaite herméticité.

Les ressorts à aspiration sont très-doux et suffisent seulement à faire plaquer la soupape.

La vitesse des pompes varie entre 80 et 100 tours par minute.

L'acide sulfureux qui s'évapore dans le tube R, grâce à la grande surface libre du liquide, passe dans le robinet *r*, se rend dans la première pompe, de là dans la seconde, puis dans le condenseur. Là les vapeurs se condensent, repassent à l'état liquide et gagnent la partie inférieure du condenseur. J'ai placé dans cet endroit l'ouverture du tube *z* qui relie le condenseur au tube R. Un robinet de réglage

à vis *q* permet de donner à la section de l'ouverture la grandeur voulue pour que le poids du liquide qui s'écoule sous l'influence de la différence de pression entre le condenseur et le tube R soit rigoureusement égal à celui des vapeurs aspirées pendant le même temps.

Comme ce poids est extrêmement faible, qu'il représente seulement quelques grammes par minute, il suffit d'entr'ouvrir légèrement le robinet *q*, en donnant à la clef un dixième de tour tout au plus.

De cette manière, le niveau du liquide dans le tube R reste constant.

Le cycle d'acide sulfureux est complet et la chute de température obtenue dans le grand tube R est constamment maintenue par le travail mécanique des pompes P et P'.

Cette première circulation d'acide sulfureux n'est *qu'un expédient* pour obtenir de l'acide carbonique ou du protoxyde d'azote à l'état liquide en quantités assez considérables.

Si l'on voulait condenser par des pompes ordinaires de l'acide carbonique ou du protoxyde d'azote, il faudrait pouvoir comprimer ces gaz sous des pressions dépassant 30 à 40 atmosphères, même en utilisant pour la condensation de l'eau très-froide.

Ces pressions sont irréalisables sur une grande échelle : on ne peut les obtenir qu'au moyen de pompes spéciales dont le débit est fort limité et qui ne peuvent nullement résister à une marche continue.

Par contre, si nous condensons l'acide carbonique à une température de —65°, la pression s'abaisse à 4 ou 6 atmosphères seulement, pression très-facile à obtenir au moyen de pompes semblables à P et P'.

Dans ce but, j'ai logé au milieu du tube R un second tube de diamètre moindre, ayant $1^m,15$ de longueur sur $0^m,06$ de diamètre.

Ce tube, représenté en S, est conséquemment baigné

dans l'acide sulfureux qui l'enveloppe de toutes parts, et il participe à cette basse température de — 65°. Ce tube S sert de condenseur à l'acide carbonique, que l'on y comprime par l'action de deux pompes O et O', en tout semblables aux pompes P et P' et semblablement disposées.

L'acide carbonique est fabriqué avec beaucoup de soins dans deux grands bocaux en verre, pleins de fragments de marbre de Carrare sur lesquels on laisse agir de l'acide chlorhydrique introduit progressivement. Le gaz qui se dégage est lavé, puis desséché par un grand appareil plein de chlorure de calcium. De là on l'emmagasine dans un gazomètre à huile G (*Pl. I, fig.* 1 et 2), ayant 1 mètre cube de capacité.

Un tuyau *c* relie le gazomètre avec un robinet à trois voies K (*Pl. I, fig.* 2).

Au commencement de l'opération, on tourne ce robinet K de telle sorte que le gazomètre G soit mis en communication avec l'aspiration de la pompe O par l'intermédiaire des tubes *c* et *c'*.

Les pompes O et O' ne sont mises en mouvement que lorsque la température inférieure est déjà obtenue dans le tube R par le jeu des pompes P et P'.

Immédiatement la condensation de l'acide carbonique s'obtient dans le tube S, sous une pression indiquée au manomètre *m*. Elle est variable suivant la quantité de gaz qu'on admet dans les pompes O et O'; mais, en général, elle reste comprise entre 4 et 7 atmosphères. La température de l'acide sulfureux se relève toujours un peu dès que les pompes O et O' se mettent en activité.

Ce résultat est naturel, puisque l'acide carbonique qui se liquéfie cède toute sa chaleur latente de liquéfaction à l'acide sulfureux. La température monte ainsi jusqu'à — 50°. Dès qu'on ralentit la condensation de l'acide carbonique, cette température redescend aussitôt, en oscillant constamment entre — 50° et — 65°.

Tout le gaz contenu dans le gazomètre est aspiré par les pompes O et O' et comprimé dans le tube S, où il se liquéfie facilement. On peut ainsi en accumuler plus de 2 kilogrammes en un quart d'heure.

Une fois l'acide carbonique liquide obtenu, il ne reste plus qu'à l'utiliser pour la condensation de l'oxygène.

Les appareils spéciaux établis dans ce but se trouvent dans la longue caisse V, située juste au-dessous de la première.

Cette caisse contient, comme la caisse U, deux tubes en cuivre; seulement leurs dimensions sont notablement différentes.

Un premier tube, extérieur au second, a exactement $3^m,70$ de long sur $0^m,035$ de diamètre extérieur. Il est légèrement incliné vers le sol, mais dans le sens opposé aux tubes R et S.

Dans les *fig.* 1 et 2 de la *Pl. I*, il est désigné par la lettre D. Ce tube correspond au réservoir d'acide carbonique liquide par le tuyau *t*.

Un robinet de réglage *p* à vis, tout à fait semblable au robinet de réglage de l'acide sulfureux, permet d'ouvrir ou de fermer la canalisation et de régler exactement la valeur de l'orifice de passage.

J'ai disposé l'entrée de l'acide carbonique liquide vers le milieu du long tube P, pour la raison que j'indiquerai plus loin.

Une seconde bride *f* (*Pl. I, fig.* 2), placée dans la partie supérieure de D, permet d'ajuster un tuyau *c''* qui, partant de *f*, établit la communication entre le robinet à trois voies K et le sommet du tube D.

Ces dispositions une fois connues, voyons comment la *seconde circulation* fonctionne.

On commence par soutirer le gaz du gazomètre préalablement rempli. Lorsque tout le gaz est liquéfié dans le condenseur S, on ouvre le robinet de réglage *p*. L'acide

carbonique liquide passe dans le tube *t* et abaisse instantanément la température de toute la canalisation.

Les premières gouttes qui tombent dans le long tube D, rencontrant un métal à la température ambiante, s'évaporent rapidement. Les vapeurs produites retournent se condenser dans le conducteur S.

Une seconde quantité de liquide descend de nouveau dans le tube dès que l'équilibre de pression est rétabli et amène un plus grand abaissement de température des parois de D.

Ainsi, progressivement, l'acide carbonique descend du tube supérieur S dans le tube inférieur D. Il commence par s'accumuler dans la partie la plus basse; puis le niveau s'élève progressivement jusqu'à la partie supérieure voisine de la bride *f*.

Pendant cette opération de remplissage, on est parfaitement renseigné sur ce qui se passe, par le jeu du manomètre *m* indiquant la pression dans le condenseur S. Chaque fois qu'une certaine quantité d'acide carbonique liquide descend dans le tube D encore chaud, relativement à la température très-basse de l'acide carbonique, on voit une brusque élévation de 2 ou 3 atmosphères au manomètre *m*.

Cette augmentation de pression disparaît promptement, puisqu'elle n'est produite que par le reflux de l'acide gazeux, lequel se condense de nouveau pour redescendre une seconde fois dans le collecteur D.

Lorsque le calme du manomètre *m* indique que tout le tube a pris la température correspondant à celle de l'acide sulfureux en R, c'est-à-dire environ — 60° à — 65°, on tourne le robinet à trois voies K, de telle sorte que le gazomètre soit isolé et que l'aspiration de la pompe O s'adresse, par l'intermédiaire des tubes *c* et *c''*, à la partie supérieure du tube D.

On doit mettre à cette opération une grande précaution,

car, si l'on ouvrait brusquement ce robinet, le liquide contenu dans le tube D se mettrait spontanément en ébullition, bien que la température soit si basse, et une bonne partie de ce liquide s'engagerait dans la canalisation et dans les pompes. Là, la température élevée développerait une telle quantité de vapeurs, que la surface du condenseur S serait tout à fait insuffisante pour la modérer. La pression atteindrait 30 ou 40 atmosphères en quelques secondes et l'on aurait certaiuement un accident à déplorer.

C'est donc peu à peu que cette communication doit s'établir, pour diminuer progressivement et lentement la pression qui contient l'acide carbonique liquide.

On laisse quelques minutes encore ouvert le robinet de réglage p, afin d'être sûr que tout l'acide carbonique liquide est bien descendu dans le collecteur D. La différence de pression que procure le jeu des pompes amène infailliblement ce résultat.

On ferme le robinet de réglage p, dès qu'un givre intense blanchit toute la canalisation $c''c$, signe certain que tout le tube D est plein de liquide.

A ce moment commence un nouvel et considérable abaissement de température.

Le vide se fait sur l'acide carbonique liquide et le froid devient si intense que cet acide se solidifie.

Mesure des températures. — Il est impossible de se servir de thermomètre à alcool pour estimer des températures aussi basses. La contraction et la dilatation de ce liquide ne donnent plus aucune garantie sérieuse.

Je me suis servi, pour la mesure de ces température, de la formule suivante, que j'ai déduite directement de la Théorie mécanique de la chaleur appliquée aux changements d'état :

$$l\frac{P'}{P} = \frac{[\lambda' + (c-k)(t'-t)]431 \times 1{,}293\,\delta \times 274(t'-t)}{10333[(274+t')^2 - (274+t')(t'-t)]}.$$

Dans cette formule, $l\frac{P'}{P}$ représente le ogarithme népérien du quotient des tensions à saturation aux températures t' et t.

t' est une température fixe prise comme point de départ, zéro ou 100 degrés si possible, ou une température intermédiaire donnée par un thermomètre étalon ;
t est la température à déterminer ;
P est la tension observée au manomètre à mercure lorsque le vide est produit : cette tension correspond à la température t;
P' est la tension des vapeurs à la température t; elle est donnée par les Tables de M. Regnault ;
λ' est la chaleur latente de volatilisation à la température t';
c est la chaleur spécifique du liquide moyenne entre t' et t;
k est la chaleur spécifique des vapeurs à pression constante ;
δ est la densité des vapeurs par rapport à l'air, densité légèrement variable suivant la pression P et dont on a l'estimation exacte par la loi des covolumes fournie par M. Regnault.

En donnant à t des valeurs successives de 10 degrés en 10 degrés inférieures à t', on trace la courbe des tensions maxima correspondant aux températures, et c'est cette courbe qui permet des observations de température très-exactes et rapides.

Ce n'est pas ici la place de démontrer cette formule, ni les équations sur lesquelles elle repose ; nous dirons seulement que, appliquée aux vapeurs d'eau, d'acide sulfureux, etc., elle s'accorde, au millimètre près, avec les Tables de M. Regnault entre les limites $t' = 200°$ et $t = 0°$, qui correspondent aux maxima des écarts observés, étudiés avec le plus de précision.

Nous venons d'exposer comment s'établit la seconde circulation, celle d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote, car les deux gaz peuvent être employés indifféremment.

Cette seconde circulation amène une chute de température qui atteint — 120° et même — 140° lorsque le vide est complet.

Nous passons maintenant à l'oxygène et au dispositif qui permet d'utiliser ce grand froid et d'obtenir une pression énergique.

J'ai disposé dans l'intérieur du long tube D un second tube plus petit comme diamètre, mais plus long que le tube D d'environ $0^m,50$.

Ce petit tube est très-épais. Son diamètre intérieur est exactement de $0^m,004$ et son diamètre extérieur de $0^m,015$. La longueur de ce tube A (*Pl. I, fig.* 1 et 2) est de $4^m,16$.

Ce tube A traverse les deux fonds du tube D et dépasse ce tube de quelques centimètres dans la partie inférieure et de près de $0^m,50$ dans la partie supérieure. C'est ce long tube qui doit servir de réservoir à l'oxygène comprimé.

Dans la partie inférieure, ce tube de cuivre est fileté sur une longueur de $0^m,06$.

Un manchon en acier se visse sur le tube, qui a été préalablement étamé.

En chauffant, on obtient une soudure parfaite.

Ce manchon en acier est percé de deux orifices. Sur l'un vient se fixer un grand manomètre métallique *m'* (*Pl. I, fig.* 1 et 2), gradué jusqu'à 800 atmosphères.

Le diamètre de ce manomètre est suffisant pour que l'on puisse apprécier assez facilement le $\frac{1}{10}$ de chaque graduation, correspondant à 10 atmosphères. On peut donc estimer la pression à 1 atmosphère près.

Le manomètre communique avec la partie centrale du tube A par un trou pratiqué dans l'épaisseur des parois de ce tube, en face de l'ouverture du manchon.

Le joint du manchon et du manomètre est rendu absolument hermétique par le serrage à bloc d'un anneau de cuivre, comprimé entre les deux surfaces planes du joint.

Cet anneau s'aplatit légèrement et s'incruste dans ces deux surfaces d'une façon si intime qu'aucune fuite n'est à craindre.

Le second orifice du manchon d'acier est destiné au passage de l'oxygène liquide. Il est placé au-dessous du manomètre *m'*.

Cet orifice est très-étroit, il n'a que $0^{m},003$ de diamètre.

Une petite lance, percée d'un trou de $0^{m},001$, vient se fixer à vis dans l'ouverture du manchon. C'est par son extrémité que les gaz comprimés et le liquide s'échapperont dès qu'on desserrera la vis d'acier *v*, qui ferme l'extrémité du tube A.

Ainsi que nous l'avons dit, le manchon d'acier enveloppe de toutes parts l'extrémité du tube A.

Si l'on ajuste, en face de l'orifice de ce tube et parallèlement à son axe, une vis à bout conique, filetée dans le manchon même, cette vis viendra obstruer entièrement le tube A lorsque la pointe se sera engagée dans l'orifice du tube.

Une forte pression ne risque pas de faire baver le tube de cuivre, car il est maintenu dans la gaîne solide qui le protége.

Ce système de fermeture donne les meilleurs résultats.

La partie supérieure du tube A se recourbe vers le sol et ce tube se relie à un gros obus de fer forgé B (*Pl. I, fig.* 1 et 2).

Cet obus a été forgé avec le plus grand soin, de manière à assurer la qualité exceptionnelle du métal et son homogénéité.

On a pratiqué dans l'intérieur une cavité cylindrique ayant exactement 1659 centimètres cubes de capacité. Les

dimensions extérieures de cet obus sont de $0^m,28$ de hauteur et de $0^m,17$ de diamètre.

Les parois de ce récipient ont une épaisseur moyenne de $0^m,035$.

Le calcul des résistances montre qu'un obus pareil peut résister à une pression de plus de 1500 atmosphères.

La réunion du tube A avec l'obus B se fait par l'intermédiaire de deux joints semblables à celui du manomètre m'.

Un bouchon à vis en acier se visse à bloc sur l'extrémité du tube A et ce bouchon pénètre lui-même dans l'ouverture de l'obus. Un anneau de cuivre sert également de garniture pour éviter toute espèce de déperdition de gaz.

Avant de faire le joint, on introduit dans l'obus un poids connu de chlorate de potasse mélangé de chlorure de potassium, puis on visse le réservoir B à l'extrémité du tube A.

Sous l'obus B, on dispose une couronne de gaz, telle qu'on les emploie dans les fours Perrot. En réglant la flamme, on amène progressivement la température de l'obus aux 485 ou 500 degrés nécessaires pour le dégagement complet de l'oxygène.

Le manomètre m' permet de suivre constamment la marche de l'opération.

Ce dispositif dispense de l'emploi des pompes pour la compression des gaz. La réaction chimique est la source unique de la pression.

La surface du tube A est relativement considérable, puisqu'il y a $3^m,62$ noyés dans l'acide carbonique solide.

Nous avons fait aboutir le tube t vers le milieu du tube D, pour ne pas risquer d'élever brusquement la température de l'oxygène liquéfié qui ira s'emmagasiner dans la partie inférieure du tube A.

En effet, l'acide carbonique liquide contenu dans le

tube S passe dans le tube D à une température qui n'est pas instantanément le minimum. Il faut un certain temps pour amener l'abaissement complet de sa température; or il est nécessaire que les gaz condensés soient à l'abri de cette oscillation calorifique.

Le cul-de-sac compris entre l'orifice de la tubulure *t* et le manomètre *m'* résout parfaitement le problème, car l'acide carbonique cristallisé qui s'y trouve conserve une température constante minimum.

Telles sont les dispositions générales que j'ai adoptées pour tenter expérimentalement la liquéfaction de l'oxygène.

La description que nous venons d'en faire étant, par la force des choses, un peu longue et coupée de détails secondaires, je vais la résumer très-brièvement, me bornant aux conditions essentielles et les présentant dans l'ordre opposé à celui qui vient d'être suivi.

Le but que nous nous proposons est de liquéfier le gaz oxygène au moyen de basses températures et de fortes pressions.

Pour produire l'oxygène, nous nous servons d'un obus creux en fer dans lequel on met du chlorate de potasse que l'on chauffe progressivement.

L'oxygène se comprime dans l'espace clos, par sa propre formation. C'est ainsi que nous obtenons les pressions considérables.

Afin de permettre au gaz de subir les basses températures, on fait communiquer la partie supérieure de l'obus avec un long tube en cuivre à parois résistantes.

La pression de l'oxygène s'y établit comme dans l'obus, et un manomètre permet de la mesurer directement, avec une approximation suffisante pour une première recherche.

Autour de ce tube renfermant l'oxygène sous pression, nous plaçons un second tube presque aussi long, qui con-

munique avec un réservoir d'acide carbonique liquide.

Par un robinet de réglage convenablement disposé, on laisse passer peu à peu, dans ce long tube, suffisamment d'acide carbonique liquide pour le remplir jusqu'en haut.

Deux pompes font ensuite le vide sur cet acide carbonique et abaissent la température jusqu'à congeler et cristalliser le liquide.

Alors l'oxygène, soumis simultanément à cette basse température et à l'énorme pression produite par la réaction chimique, se condense; ce qui se prouve soit par l'apparence du jet projeté par l'orifice du tube à oxygène, soit par les variations de pression indiquées au manomètre.

Pour obtenir une grande quantité d'acide carbonique liquide, nous employons un expédient mécanique qui consiste à déterminer une première chute de température par l'intermédiaire de l'acide sulfureux.

Les appareils ordinairement employés dans les laboratoires étant beaucoup trop faibles, cette disposition particulière les remplace et permet de produire la liquéfaction, soit de l'acide carbonique, soit du protoxyde d'azote, sur une grande échelle et avec une facilité parfaite.

Ces deux circulations d'acide sulfureux et d'acide carbonique sont *permanentes*, c'est-à-dire que toutes les quantités de vapeur qui sont aspirées par les quatre pompes sont transformées en liquide, puis repassent constamment dans les tubes, où elles subissent une nouvelle volatilisation.

Le travail mécanique des pompes représente exactement la *cause productrice du froid*.

Une relation intime réunit ces deux quantités : d'une part le nombre de kilogrammètres fournis par la machine à vapeur motrice, de l'autre le nombre de calories absorbées par la production du froid.

Les températures tendent vers un état *de régime* qui correspond au plus grand froid qu'il soit possible de produire avec les moyens décrits.

Supposons que nous assistions dans l'intérieur du tube A (*Pl. I*, *fig.* 1 et 2), à la liquéfaction de 1 gramme d'oxygène. Le changement d'état gazeux en liquide développe beaucoup de chaleur. Que devient cette chaleur?

Elle passe d'abord au travers des parois du tube A et agit sur l'acide carbonique solide qui baigne ce tube. Une petite portion de ce corps passe aussitôt de l'état solide à l'état gazeux. Cette modification utilise toute la chaleur fournie par l'oxygène.

L'acide carbonique gazeux entraîne cette chaleur dans les pompes O et O' et l'apporte dans le condenseur S. Là, l'acide carbonique reprend sa forme liquide et cède toute cette chaleur qu'il avait soutirée à l'oxygène.

La chaleur dégagée par ce second changement d'état traverse à son tour les parois métalliques du tube S et passe dans l'acide sulfureux liquide qui noie ce tube.

Ici, comme précédemment, une quantité définie d'acide sulfureux liquide se vaporise et fixe cette chaleur par son mouvement moléculaire.

Les vapeurs d'acide sulfureux vont aux pompes P et P' et sont comprimées dans le condenseur C.

Le dernier changement d'état s'opère et l'acide sulfureux liquide est reconstitué.

La chaleur abandonnée pendant cette transformation traverse les parois métalliques du condenseur C et passe dans le courant d'eau ordinaire qui traverse ce condenseur.

L'eau sortant de cet appareil possède donc *toute la chaleur cédée par l'oxygène,* et cette chaleur est jetée dans l'égout avec l'eau de condensation.

Nous avons donc utilisé dans ce dispositif *cinq changements d'états successifs,* pour ôter à l'oxygène de la cha-

leur à une basse température et amener cette chaleur dans l'égout mécaniquement.

Nous pensons que les explications qui précèdent suffisent pour donner une notion exacte des appareils que nous avons construits et permettront de suivre avec clarté la marche des expériences que nous allons relater dans le Chapitre suivant.

III.

Relation des expériences.

Avant de procéder à des expériences définitives aussi complexes que celles qui nous occupent, on doit d'abord vérifier la marche de chaque appareil séparément et passer ainsi du simple au compliqué.

Ces préliminaires ressortent uniquement du domaine de la pratique, de la Mécanique proprement dite. Les équations, les théories n'y jouent plus aucun rôle.

Ce qu'il faut, c'est d'avoir des joints absolument étanches, des soupapes hermétiques, des frottements aussi doux que possible, des garnitures parfaites, des manomètres bien exacts et corrigés, des thermomètres précis, des substances chimiques absolument pures; ce sont mille détails, trop longs à énumérer, mais dont chacun est si important que le plus léger oubli, la plus petite inadvertance compromet à fond le succès final.

La moindre rentrée d'air, si facile à concevoir pour quatre pompes industrielles marchant avec un vide barométrique, serait une cause inévitable d'arrêt. Il faut la prévenir à tout prix.

Dans la fabrication de l'acide carbonique par l'action chimique de l'acide chlorhydrique sur le marbre, il faut dessécher les gaz, vérifier les matières premières, purger d'air le gazomètre et les appareils.

Pour l'oxygène, le chlorate de potasse doit être absolu-

ment sec et pur. Il faut l'introduire sans qu'aucun corps étranger puisse s'y associer.

Enfin il faut s'entourer de mille précautions, et ce qu'on peut affirmer, c'est qu'on n'en prend jamais trop.

A ce sujet, nous devons un témoignage de reconnaissance à M. le Dr Monnier, professeur de Chimie biologique à l'Université de Genève, qui nous a prêté son concours avec une bienveillance parfaite, ainsi que son préparateur, M. Walter, et M. Bürgin, ingénieur, attaché à notre Société.

Les premières expériences partielles consistèrent à obtenir régulièrement les basses températures et à les maintenir pendant plusieurs heures, de façon à être sûr de cette partie essentielle des préparatifs.

Il nous fallut plus de quinze jours de tâtonnements et d'essais continuels pour arriver à un bon résultat.

Voici en quelques mots ce que nous apprirent ces essais :

Le premier condenseur que j'avais fait pour l'acide carbonique était un serpentin en cuivre, baigné dans un récipient de même métal qui contenait l'acide sulfureux liquide.

Or, lorsque la température de l'acide sulfureux descendait au-dessous de — 65°, l'acide carbonique se solidifiait dans l'intérieur du serpentin; la pression à la compression atteignait en quelques instants 12 et même 14 atmosphères, parce que, tout le serpentin étant plein, la surface de condensation se trouvait presque entièrement supprimée.

Cet accident me conduisit à la disposition indiquée dans la *Pl. I*. Le serpentin a été remplacé par un tube de $0^m,06$ de diamètre, et de cette façon les congélations, si elles ont lieu, ne sont plus à craindre, car le volume disponible est très-suffisant pour recevoir tout le gaz du gazomètre.

Dans cette première série d'expériences préliminaires, j'ai marqué les tensions maxima des vapeurs d'acide car-

bonique et de protoxyde d'azote correspondant aux températures indiquées par un thermomètre à alcool construit par la maison Salleron, de Paris.

Ces résultats ont donné des chiffres passablement différents de ceux qui se trouvent dans les Traités de Physique, spécialement ceux qui concernent le protoxyde d'azote.

Je résumerai plus loin ces données numériques en un tableau.

Une fois rompu aux mouvements coordonnés qu'exigent la mise en train successive des quatre pompes et la manœuvre des robinets, je procédai, le 22 décembre 1877 au matin, à une expérience complète.

Voici le relevé de mes notes, prises pendant l'expérience :

Première expérience du 22 décembre. — Les pompes sont mises en action vers 9 heures du matin. La température s'abaisse rapidement dans le tube R.

9^h30^m. La température est — 55°. On met les pompes d'acide carbonique en fonctionnement. Le gazomètre descend. Pression de l'acide carbonique, 6 atmosphères. Elle monte lentement pendant la marche jusqu'à 8 atmosphères.

9^h50^m. La température est — 49°, la pression $8^{atm},5$.

Je ferme l'admission de l'acide carbonique aux pompes.

10^h20^m. Température — 65°, pression $3^{atm},9$.

Je rouvre l'admission du gaz, mais légèrement.

10^h40^m. Température — 60°, pression 5 atmosphères.

800 litres de gaz acide carbonique sont déjà liquéfiés.

Le givre couvre le bas du manomètre *m'* à oxygène.

10^h50^m. On visse l'obus au tube A.

L'obus est chargé de 700 grammes de chlorate de potasse mélangés à 250 grammes de chlorure de potassium pilés ensemble, tamisés et parfaitement desséchés.

11 heures. On allume la couronne de gaz sous l'obus.

L'acide carbonique est introduit plus abondamment dans les pompes. La pression monte à 10 atmosphères, température — 48°. On est certain que l'acide carbonique a passé en totalité dans le long tube D, parce que le givre paraît sur le tube c'', qui débouche au haut du tube D.

11^h 15^m. On met en communication le tube c'' avec l'aspiration des pompes; la température de l'acide carbonique devient un minimum, — 130°.

11^{h}35^m. Le manomètre de l'oxygène indique un commencement de pression, environ 5 atmosphères.

Le régime des deux circulations d'acide sulfureux et d'acide carbonique est parfaitement établi.

12^h 10^m. Le manomètre à oxygène marque 50 atmosphères.

12^h 16^m. La pression monte à 60 atmosphères, puis s'élève progressivement ainsi qu'il suit :

h m	Pression. atm
12.23	70
12.29	80
12.34	90
12.36	100
12.37	150
12.37.25^s	200
12.38	460
12.39	510
12.39.30^s	522
12.40	525
12.42	526
12.44	525
12.48	505
12.50	495
1.	471
1. 5	471

La pression est stationnaire; donc tous les phénomènes chimiques et physiques sont terminés.

La condensation a provoqué l'abaissement de pression signalée au manomètre, et tout le volume représenté par la capacité intérieure du tube A est plein d'oxygène liquide.

Il y a certainement excès de gaz, ce qui motive une pression supérieure à celle de la tension maximum correspondant à la température de l'acide carbonique solide.

$1^h 10^m$. La pression est exactement 470 atmosphères.

J'ouvre le robinet à vis qui ferme le tube A.

Un jet liquide sort avec une grande violence et revêt l'apparence d'un pinceau blanc éclatant. Une auréole bleuâtre entoure ce jet surtout dans la partie inférieure.

La longueur du pinceau liquide est d'environ $0^m,10$ à $0^m,12$ sur un diamètre de $1^c,5$ à 2 centimètres.

Le jet dure trois à quatre secondes environ.

Je referme le robinet régleur.

La pression est encore de 396 atmosphères.

En quelques minutes, elle descend à 352, où elle reste stationnaire à peu près à trois minutes.

$1^h 18^m$. Je rouvre le robinet à vis. Un second jet liquide sort, semblable au premier; mais, tout de suite après, le gaz s'échappe sous l'aspect aériforme bien caractérisé.

Le gaz, en se détendant, produit un fort brouillard par sa condensation partielle; cependant il est évident qu'il sort de l'orifice sous un état différent de celui qu'il revêtait au début : il n'y avait certainement plus de liquide dans le tube.

$1^h 19^m$. La pression est de 50 atmosphères. Le gaz s'échappe en continuant de produire un brouillard bleuâtre très-apparent, mais sans aucune apparence d'entraînement de liquide.

Des charbons légèrement enflammés placés sous la lance au moment du second jet s'allumèrent avec une violence inouïe, en projetant des étincelles de tous les côtés.

Cette première expérience suffit amplement pour démontrer expérimentalement que l'oxygène peut se liquéfier.

La marche des pressions est un caractère plus positif encore, s'il est possible, de cette démonstration que les apparences du jet à la sortie. Cependant l'accord complet qui règne dans ces phénomènes connexes et la possibilité d'introduire dans les calculs toutes ces données numériques nous ont engagé à reproduire plusieurs fois de suite cette même expérience, pour arriver à déterminer la *densité* de l'oxygène liquide, ainsi que la *tension maximum* pour une température définie.

Ces deux éléments physiques sont les plus importants à connaître et caractérisent les propriétés générales du nouveau liquide.

Dans ce but, nous avons reproduit cinq expériences consécutives, qui permettent d'obtenir des moyennes exactes numériques.

Les quantités que nous avons mesurées avec le plus de précision sont :

1° Le poids total du chlorate de potasse et du chlorure de potassium introduit dans l'obus;

2° La température à laquelle la réaction a lieu;

3° Le volume exact du chlorure de potassium qui constitue le résidu ;

4° Le volume occupé par l'oxygène comprimé ;

5° Le volume du tube où l'oxygène doit se condenser;

6° La pression théorique à laquelle on devrait parvenir s'il n'y avait pas de condensation ;

7° La pression obtenue au moment de la décomposition du chlorate de potasse;

8° La pression statique après la condensation ;

9° La marche du manomètre après le premier jet, lorsqu'une seconde condensation commence;

10° La pression statique après la condensation, lorsque

le tube est entièrement rempli pour la seconde fois ; cette pression est caractérisée par la fixité de l'aiguille durant plusieurs minutes ;

11° Mêmes observations après le second jet ;

12° Déterminer, par la position de l'aiguille du manomètre, la pression maximum à laquelle se produit la condensation.

Cette position est obtenue lorsque la chute de l'aiguille est inférieure à celle qui devrait correspondre à la condensation d'un volume de liquide égal au volume du tube refroidi.

La fixité de cette pression est un caractère précis et infaillible qui permet aisément de déterminer cette tension maximum.

13° La température de l'acide carbonique solide dans l'enveloppe du tube A ;

14° La densité de l'oxygène gazeux.

Ces diverses données numériques permettent de déduire la *densité de l'oxygène liquide* avec une assez grande exactitude, ainsi que nous le montrerons plus loin. Comme il n'est pas utile d'encombrer ce Mémoire de chiffres, nous nous bornerons à relater une des cinq expériences, faite le 27 décembre, de 8 à 10 heures du soir.

Les autres, ayant eu lieu dans des conditions analogues, ne diffèrent que par les variations observées dans la durée des jets et par quelques écarts dans les pressions extrêmes, écarts que nous signalerons dans les tableaux.

Expérience du 27 décembre, de 8 à 10 heures du soir. — Les pompes à glace sont mises en action vers 8 heures et peu après celles à acide carbonique.

A $9^h 30^m$, le givre apparaît sur le tube de retour c'', ce qui montre que le grand tube D est complétement rempli d'acide carbonique solide.

Notre manomètre métallique ayant un écart au départ de 29 atmosphères, nous donnons ci-dessous les pressions,

corrigées de cette différence du cadran, différence sans importance du reste quant à leur valeur absolue.

	Pression.
h m s	atm
8.32	50
8.38.20............	60
8.45	70
8.50.10............	80
8.51.40............	90
8.52	100
8.52.15............	155
8.52.30............	220
8.52.45............	310
8.52.55............	390
8.53	490
8.53.15............	520
8.53.30............	525
8.53.45............	526
8.54	525
8.55	523
8.57	500
8.59	489
9. 0	480
9. 5	475
9.10	472
9.15	471
9.17	471

La pression étant devenue stationnaire, j'ouvre le robinet de fermeture.

Un jet liquide s'échappe, éclairé par un faisceau de lumière électrique.

On distingue nettement les mêmes apparences que nous avons déjà décrites.

Au moment de la fermeture, la pression est exactement de 432 atmosphères.

h m s	Pression. atm
9.17.15	432
9.18	429
9.19	422
9.20	412
9.21	405
9.22	395
9.23	390
9.24	386
9.25	383
9.26	380
9.27	379
9.28	378
9.29	378
9.30	378
9.31	378
9.32	378
9.35	378

La pression est devenue stationnaire une seconde fois, le manomètre a baissé progressivement de 432 atmosphères à 378, où il est de nouveau fixe. Différence, 54 atmosphères.

J'ouvre le robinet de sortie. Il s'échappe un jet absolument semblable au premier et sensiblement de même durée. Dès qu'il y a trace de gaz à l'orifice de sortie, j'en conclus que tout le liquide s'est écoulé; je ferme le robinet instantanément.

h m s	Pression. atm
9.35.15	291
9.36	285
9.37	280
9.38	276
9.39	272
9.40	272
9.41	272

h m	Pression. atm
9.42	272
9.43	272
9.44	272
9.45	272
9.46	272
9.50	272

La pression est pour la troisième fois constante, seulement elle n'a baissé, en quinze minutes, que de 19 atmosphères.

La précédente fois elle avait baissé dans le même temps de 54 atmosphères.

J'ouvre de nouveau le robinet de réglage.

Il sort peu de liquide et presque immédiatement le gaz seul s'échappe.

La transition est tellement visible qu'elle a été saisie par plus de vingt assistants au même instant.

Le brouillard produit par la détente du gaz est extrêmement marqué, mais l'apparence générale du jet est profondément modifiée et l'on ne saurait confondre ces deux phases successives.

A partir de cet instant, le manomètre ne descend plus, lorsqu'on ferme le robinet; il est absolument fixe après chaque fermeture.

h m	Pression. atm
9.52	225
9.53	225

Nouveau jet gazeux.

h m	
9.54	190
9.55	190

Jet gazeux.

h m	
9.56	143
9.57	143

Jet gazeux assez long.

h m	atm
9.54...............	72
9.55...............	72

Dernier jet gazeux.

h m	
9.56...............	o

L'expérience est terminée.

On enlève l'obus pendant qu'il est encore chaud, afin d'éviter que le bouchon à vis ne se grippe.

On bouche l'orifice de l'obus avec un bouchon de liége et on le laisse refroidir.

Lorsqu'il est froid, on verse de l'eau dans l'intérieur, de manière à faire affleurer le niveau au joint de cuivre sur lequel vient plaquer le bouchon à vis.

Il est évident que cette eau occupe le même volume que remplissait l'oxygène pendant l'expérience.

On connaît exactement le poids de l'eau versée dans l'obus au moyen de deux pesées successives de l'éprouvette dans laquelle cette eau se trouvait.

On la pèse avant le remplissage et après. La différence correspond au poids de l'eau versée.

Ce poids a été trouvé exactement de 944 grammes; donc le volume est de 944 centimètres cubes.

Une autre détermination, que l'on fait également pendant la durée de l'expérience, consiste à lire la pression P correspondant à l'aspiration des pompes à acide carbonique, pour connaître la température à laquelle la liquéfaction a eu lieu. Ces observations ont été faites à plusieurs reprises et les résultats sont tellement identiques dans toutes les expériences que les moyennes sont absolument exactes.

Nous signalerons ici un point secondaire, mais qui prend de l'importance pour l'évaluation de la température de l'obus pendant l'opération.

Afin d'éviter tout danger d'explosion, si un accident

imprévu venait à se produire, j'ai entouré l'obus de trois gros anneaux en fonte, superposés les uns sur les autres. Ils forment une sorte d'épais fourreau ayant $0^m,50$ de haut, un diamètre intérieur de $0^m,23$ et un diamètre extérieur de $32^c,5$.

Entre l'obus, qui est au centre, et les parois de ce fourreau il y a un intervalle circulaire de $0^m,03$, par où circulent les flammes de la couronne de gaz.

Cette disposition permet à l'obus de se chauffer très-également partout à la fois, et présente surtout l'avantage, lorsque la température est assez élevée pour amener la réaction chimique, de conserver cette température très-longtemps sans grande variation. Le rayonnement extérieur ne peut pas agir sur l'obus directement, mais n'influence que le fourreau, dont l'énorme masse représente un magasin de chaleur suffisant.

Nous avons cherché dans les auteurs les plus autorisés les éléments nécessaires à la détermination de cette température assez haute. Soit par le ramollissement du verre, soit par les températures qui amènent le rouge sombre, soit par la fusion de métaux, soit par l'usage du thermomètre à air, on peut conclure que cette température est comprise entre 480 et 500 degrés; une température de 525 degrés serait un maximum et 480 degrés serait trop faible.

Comme la flamme du gaz est éteinte dès que la réaction a eu lieu, la température reste à peu près constante pendant la demi-heure qui suit. Nous l'estimerons dans nos calculs à 485 degrés, en nous basant sur le fait que nos expériences ont assez de durée, pour donner à ce chiffre inférieur une plus grande exactitude qu'au chiffre supérieur.

Sur ce point là, une erreur d'une vingtaine de degrés est admissible, mais elle n'a qu'une influence assez faible sur les résultats numériques.

Sur les cinq expériences faites pour la liquéfaction de

l'oxygène, trois ont été faites à l'aide de l'acide carbonique, et deux à l'aide du protoxyde d'azote.

Elles ont, du reste, été dirigées de la même manière et dans des conditions aussi identiques que possible.

Ces expériences ont eu lieu :

1° Le lundi, 24 décembre, de 9 heures à 1 heure avec l'acide carbonique;

2° Le jeudi 27 décembre, de 10 heures à midi, avec l'acide carbonique;

3° Le jeudi 27 décembre, de 8 à 10 heures du soir, avec l'acide carbonique;

4° Le samedi 29 décembre, de 4 à 6 heures du soir, avec le protoxyde d'azote;

5° Le vendredi 4 janvier, de 4 à 6 heures du soir, avec le protoxyde d'azote.

Nous n'avons pas l'intention, comme nous l'avons dit, de donner *in extenso* tous les chiffres correspondant à ces expériences par heures et minutes, mais nous groupons dans le tableau ci-après les données essentielles qui caractérisent les phénomènes de liquéfaction et qui serviront de base au calcul.

Dans chaque expérience nous avons introduit dans l'obus rigoureusement la même quantité de chlorate de potasse, mélangé de chlorure de potassium.

Ces produits, préparés avec le plus grand soin dans le laboratoire de Chimie de M. Monnier, ont été séchés, fondus, puis pilés avant d'être mis dans le récipient.

Les quantités dont j'ai fait usage dans ces cinq expériences étaient :

Chlorate de potasse........	700gr
Chlorure de potassium......	300

Les observations les plus importantes se rapportent à cinq phases successives dans chaque expérience. Nous enregistrons :

1° *La pression maximum observée au manomètre*

après la production totale du gaz et après que la condensation s'est opérée dans le tube.

Cette pression est stationnaire au moins pendant un quart d'heure.

Elle est toujours inférieure à la pression marquée par le manomètre à la fin de la réaction chimique, réaction extrêmement brusque.

2° *La pression après le premier jet,* lorsque l'on voit *distinctement* que le jet liquide est remplacé par un jet gazeux.

On ferme le robinet, et l'on marque la pression instantanément.

3° *La pression stationnaire qui suit l'abaissement de pression constamment consécutif à cette dernière opération.*

La condensation de l'oxygène dans le tube entraîne cette diminution de pression.

Quand le tube est plein une seconde fois, la condensation s'arrête forcément et la pression devient stationnaire.

4° *La pression après le deuxième jet.*

5° *La pression stationnaire après le deuxième jet.*

Dans toutes nos expériences, le troisième jet n'a jamais été complet; il a toujours été notablement inférieur aux deux premiers, ce qui prouve que la condensation n'a pas pu être assez abondante pour remplir trois fois le tube refroidi.

Nous verrons dans le Chapitre suivant comment ces données numériques peuvent fournir la densité de l'oxygène liquide.

Voici le tableau des cinq expériences, que nous désignons par les numéros 1 à 5 en tête de chaque colonne correspondante.

Les pressions sont corrigées de l'écart du manomètre et représentent les tensions effectives.

Tableau des résultats numériques obtenus dans cinq expériences consécutives sur la liquéfaction de l'oxygène.

DÉSIGNATION DES PRESSIONS.	NUMÉROS DES EXPÉRIENCES.				
	1	2	3	4	5
1° Pression maximum stationnaire de l'oxygène avant la sortie du 1er jet.	atm 470	atm 471	atm 471	atm 469	atm 469
2° Pression indiquée immédiatement après le 1er jet liquide.	367	395	432	400	416
3° Pression stationnaire avant le 2e jet liquide, durant quelques minutes.	308	339	378	346	361
4° Pression après le 2e jet.	285	290	291	285	296
5° Pression stationnaire avant le 3e jet liquide.	274	271	272	251	253
6° Pression immédiatement après le 3e jet, qui est très-court.	"	245	"	215	205
7° Pression stationnaire après le 3e jet, environ cinq minutes plus tard.	"	253	"	218	212
8° Pression après le 4e jet, toujours gazeux.	0	0	0	0	0

Dans le Chapitre suivant nous nous servirons des résultats numériques contenus dans ce tableau pour le calcul de la *densité de l'oxygène liquide* par le moyen de deux méthodes différentes.

IV. — Calcul de la densité de l'oxygène liquide. Tensions maxima.

Si nous discutons les résultats des expériences relatées dans le Chapitre précédent, nous pouvons en déduire plusieurs conséquences immédiates sur les propriétés physiques de l'oxygène liquéfié.

Pour cela, calculons d'abord le *poids d'oxygène* dégagé pendant la réaction.

Nous avons la formule

$$2KClO^3 = KCl + O^6.$$

En la rapportant à 700 grammes de chlorate de potasse, on a

$$700 \times 39,16 = 274^{gr},12,$$

Pour avoir le volume de cette masse de gaz à zéro, il faut diviser ce poids par le poids spécifique δ,

$$\delta = 1,437 \qquad \text{(Regnault)},$$

et l'on trouve

$$\frac{274,12}{1,437} = 191^{lit},4,$$

Ces $191^{lit},4$ sont portés à une température de 485 degrés et remplissent un volume composé de deux parties :

1° L'espace vide au-dessus du chlorure de potassium;

2° Le volume du tube A, de l'obus au manomètre.

Appelons v le premier et v' le second.

Supposons que v et v' soient à la même température de 485 degrés. Calculons la pression finale que doit produire la production de $191^{lit},4$ d'oxygène.

On suppose exacte la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, et l'on pose

$$(1) \qquad P = \frac{191,4\,(274 + 485)\,1000}{274\,(v + v')};$$

v et v' s'expriment en centimètres cubes.

Les pesées de l'eau nécessaire pour remplir l'obus après les expériences donnent exactement

$$v = 944^{cc}.$$

Quant à v', il est égal à la section du tube multipliée par sa longueur totale.

Le tube a $0^m,004$ de diamètre et $4^m,16$ de longueur; donc

$$v' = \pi\,(0,2)^2 \times 4^m,16 = 52^{cc},25.$$

Remplaçant dans l'équation (1) v et v' par leurs valeurs, on en tire la valeur de P. Nous tenons compte de la température de 485 degrés, qui agit sur le volume v. En prenant pour coefficient la dilatation du fer,

$$K = 0,0000122045,$$

on a la formule finale

$$(2) \qquad P = \frac{191,4\,(274 + 485)\,1000}{274[944(1 + 485 \times 3 \times 0,0000122045) + 52,25]},$$

$$P = 532^{\text{atm}},10.$$

Nous voyons par là que la pression correspondant à la production de $191^{\text{lit}},4$ d'oxygène est au maximum de $532^{\text{atm}},10$.

Cette pression n'a pas été atteinte, mais on s'en est passablement rapproché; nous avons vu le manomètre à 522, 524, 517 atmosphères, mais il n'a jamais dépassé 526 (troisième expérience).

Par contre, la pression, après avoir assez rapidement baissé, s'arrête à une valeur fixe pendant plusieurs minutes.

Cet arrêt dans la marche de l'aiguille du manomètre est un indice évident que la condensation s'est aussi arrêtée. Quelle peut en être la cause?

Une seule est admissible, c'est que le tube de condensation est rempli de liquide. S'il ne l'était pas, la condensation continuerait infailliblement, puisque la température est maintenue constante par l'action de plus de 2 kilogrammes d'acide carbonique solide ou de protoxyde d'azote.

Il faut donc connaître d'une manière précise le volume du tube où la condensation peut s'opérer.

Entre le manomètre m' et le sommet du tube qui contient l'acide carbonique, je mesure exactement une longueur de $3^{\text{m}},62$.

Donc le volume v (où l'oxygène se liquéfie) est de

$$v = \pi\,(0,2)^2 \times 3^{m},62 = 45^{cc},467.$$

La température de ce tube est d'environ —120°, ce qui contribue à diminuer son volume; d'autre part, il est soumis à l'intérieur à une pression considérable, ce qui tend à l'augmenter. Ces deux causes de changements produisent toutes deux des effets très-petits, numériquement parlant, et agissent en sens contraire. Nous pouvons donc, sans grande erreur, nous servir de ce nombre tel quel.

Calculons pour chaque expérience la différence qui existe entre la pression théorique, à laquelle on aurait dû parvenir sans condensation, et la *pression stationnaire* obtenue avant le premier jet; on aura de cette manière une estimation de la variation de volume correspondant au changement d'état opéré.

	1.	2.	3.	4.	5.
Pression théorique..	532,10	532,10	532,10	532,10	532,10
Pression observée...	470	471	471	469	469
Différence	62,10	61,10	61,10	63,10	63,10

La moyenne de ces cinq expériences donne pour la différence le nombre $62^{atm},1$.

On peut calculer le poids en grammes représenté par la variation de 1 atmosphère; appelons-le p. On a la formule

$$(4) \qquad F = \frac{274^{gr},12}{532^{gr},10} = 0^{gr},51517;$$

donc le poids F de l'oxygène liquéfié est égal à

$$(5) \qquad F = \frac{274^{gr},12}{532^{gr},10} = 62^{gr},1,$$

plus le poids du gaz compris dans le tube avant la liquéfaction.

Nous avons supposé dans la recherche de la pression

maximum théorique que le volume total $v + v'$ occupé par le gaz était à la température de $+ 485°$.

Nous devons donc calculer le poids du gaz comprimé dans le volume v' à 485 degrés.

Ce poids est donné par la proportion

$$(6) \qquad 996,25 : 274,12 = 45,467 : x,$$

d'où x est déduit; et l'on a

$$x = 12^{gr},51.$$

La variation moyenne de la pression observée avant le premier jet indique la variation du volume correspondant au changement d'état; donc le poids du gaz condensé est *la somme du poids du gaz qui se trouvait dans le tube avant la condensation, plus le poids du gaz représenté par la diminution de pression.*

On a pour sa valeur, en appelant ce poids R,

$$(7) \qquad R = 12,51 + 62,1 \times 0^{gr},51517,$$
$$R = 44^{gr},502.$$

Le volume occupé par ce liquide est égal à v'; donc, en appelant d la densité de l'oxygène liquide,

$$(8) \qquad \frac{R}{v'} = d,$$

et l'on en tire

$$\frac{44,502}{45,467} = d = 0,9787.$$

Telle est donc la densité de l'oxygène liquide, déduite des observations directes relatées dans les cinq expériences faites dans ce but.

M. Dumas, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences de Paris, nous écrivait, à la date du 26 décembre dernier, les observations suivantes :

« Voulez-vous me permettre d'ajouter que, si je ne me

trompe, la densité de l'oxygène liquide doit être égale à celle de l'eau.

» La densité du soufre étant 2, ce que j'ai appelé il y a près de soixante ans, à Genève même, son volume atomique égale

$$\frac{32}{2},$$

soit 16.

» Les corps isomorphes ayant même volume atomique, si celui de l'oxygène est pris pour 16, on aura, pour la densité de l'oxygène solide,

$$\frac{16}{16} = 1,$$

et à peu près ce chiffre pour la densité à l'état liquide.

» Le volume atomique du phosphore étant 15,5, on aurait, pour l'azote,

$$\frac{14}{15,5} = 0,9,$$

et plus probablement 0,45, à cause de l'état dédoublé de sa molécule.

» Le volume atomique du magnésium étant 13,8, celui de l'hydrogène serait

$$\frac{1}{13,8} = 0,07 \text{ au moins.}$$

» Ce volume pourrait être beaucoup plus élevé, si l'hydrogène, comme le potassium et le sodium, offrait à l'état libre un volume très-supérieur à celui qu'il affecte à l'état combiné.

» Ces présomptions peuvent avoir quelque intérêt pour se rendre compte de l'état probable du liquide que vous devez obtenir. Il serait très-intéressant de savoir si la densité de l'oxygène liquide se rapproche ou s'éloigne de celle qu'on serait porté à lui attribuer.

» Mais le problème de Mécanique moléculaire dont

vous poursuivez la solution vous réclame tout entier, et je me reprocherais de vous en distraire, malgré l'intérêt paternel que je porte à la détermination du volume atomique.

» *P.-S.* — Si l'hydrogène est un métal, comme je me suis permis de le supposer dans ma jeunesse, sa condensation ne pourrait-elle pas donner lieu à un amalgame solide en le comprimant sur le mercure congelé?

» En ce cas, la tension pourrait être détruite ou diminuée. »

Nous sommes très-heureux d'avoir pu confirmer expérimentalement les prévisions de notre illustre maître, et nous pensons que cette vérification, obtenue soixante ans après la fondation de la théorie atomique, est un beau triomphe pour son plus ardent et savant promoteur.

Seconde méthode. — Les expériences dont nous avons donné les chiffres essentiels permettent une seconde estimation de la densité, estimation moins précise que celle que nous avons obtenue par les calculs précédents, mais qu'il ne faut point cependant dédaigner.

Voici comment nous comprenons cette seconde recherche : le robinet de réglage a été fermé après le premier jet d'oxygène liquide, au moment *très-marqué* où le jet liquide était remplacé par un jet gazeux.

Le brouillard épais produit par la condensation de l'oxygène à l'état vésiculaire, au moment de la détente, ne trouble absolument pas cette observation, qui peut se faire par plusieurs assistants simultanément.

Donc, au moment de la fermeture du robinet à vis, on peut assurer que tout le liquide condensé est parti par l'orifice. Le tube doit être plein de gaz sous pression.

Ce gaz sort d'un obus où la température est élevée et pénètre dans le tube puissamment refroidi.

Il nous faut estimer la température probable du gaz au moment de la fermeture du robinet.

On sait que les gaz prennent avec une facilité extraordinaire la température des enveloppes qui les contiennent, surtout quand les espaces sont restreints.

Nous devons donc déduire la température du gaz du rapport des écarts de température que subiront le gaz qui se refroidit et le cuivre du tube qui s'échauffe.

On connaît le poids de ces deux corps, leurs chaleurs spécifiques et leurs températures extrêmes : donc la solution est possible.

Calculons le poids A du tube de cuivre.

Les dimensions sont :

	m
Diamètre extérieur	0,015
» intérieur	0,004
Longueur	3,620
Densité	8,950

On a

(8) $$A = \pi\,(0,75)^2 - (0,2)^2\,362 \times 8^{gr},95,$$
$$A = 5319^{gr},3.$$

A la fin du premier jet, après la condensation de l'oxygène et sa projection au dehors, on peut estimer que le maximum de la température du cuivre est de -110°, limite supérieure.

Appelons x le nombre de degrés dont la température du cuivre s'élèvera, et y le nombre de degrés correspondant à l'abaissement de température de F grammes de gaz compris dans le tube sous une pression P.

On peut former les deux équations

(9) $$5,3193\,cx = \mathrm{FK}y,$$

et

(10) $$x + y = 485 - (-110) = 595.$$

Dans ces équations, c est la chaleur spécifique du cuivre, soit 0,094, et K la chaleur spécifique à pression constante

de l'oxygène, soit 0,2182. Quant à F, il est donné par la formule

$$(11)\quad F = \frac{0{,}045467 \times 1{,}437\,(274 + x - 110) \times P}{274}.$$

Résolvant ces équations, nous trouvons comme solutions numériques

$$x = 4^{\circ},$$
$$y = 591^{\circ},$$
$$F = 16^{gr},59$$

pour $P = 400^{atm}$.

Pour chacune des cinq expériences faites, nous ajouterons au poids du gaz contenu dans le tube le poids d'oxygène correspondant à la diminution de la pression observée, au moment où elle est redevenue stationnaire.

La somme représentera le poids de l'oxygène liquide avant la sortie du deuxième jet.

Première expérience. — La pression initiale est de 367 atmosphères. La formule (11) appliquée donne pour F

$$F = \frac{0{,}045467 \times 1{,}437 \times 168 \times 367}{274} = 14^{gr},705.$$

D'un autre côté, nous savons que la pression a diminué progressivement de la pression intitiale 367 à la pression stationnaire 308. La différence est de 59 atmosphères.

Le poids correspondant à cette différence est F'.

$$F' = 0{,}51517 \times 59 = 30^{gr},395.$$

La somme F + F' représente le poids d'oxygène condensé, et équivaut à $45^{gr},100$.

Cette expérience donnerait pour la densité de l'oxygène liquide la valeur

$$\frac{45{,}100}{45{,}467} = 0{,}9919.$$

Deuxième expérience. — La pression initiale est de 395 atmosphères.

$$F = 16^{gr},21.$$

La pression passe progressivement de 395 atmosphères à 339, où elle reste stationnaire.

Cette différence est de 56 atmosphères :

$$F' = 0{,}51517 \times 56 = 28{,}85,$$
$$F + F' = 45^{gr},06.$$

La densité $\frac{45{,}06}{45{,}467} = 0{,}9908.$

Troisième expérience. — La pression initiale est de 432 atmosphères.

$$F = 17^{gr}\ 306.$$

La pression descend jusqu'à 378 atmosphères.

La différence est de 54 atmosphères.

$$F' = 54 \times 0{,}51517 = 27^{gr},126,$$
$$F + F' = 45^{gr},126.$$

La densité $\frac{45{,}126}{45{,}467} = 0{,}9925.$

Quatrième expérience. — La pression initiale est 400 atmosphères.

$$F = 16^{gr},59.$$

La pression tombe jusqu'à 346 atmosphères.

La différence est de 54 atmosphères.

$$F' = 54 \times 0{,}51517 = 27^{gr},82,$$
$$F + F' = 44^{gr},41.$$

La densité $\frac{44{,}41}{45{,}467} = 0{,}9767.$

Cinquième expérience. — La pression initiale est 416 atmosphères.

$$F = 16^{gr},665.$$

La pression s'abaisse jusqu'à 361 atmosphères.

Différence 55 atmosphères.

$$F' = 55 \times 0{,}51517 = 28^{gr},33,$$
$$F + F' = 44^{gr},995.$$

La densité $\frac{44,995}{45,467} = 0,9896$.

Nous pouvons tirer de ces cinq expériences une moyenne générale plus exacte.

On trouve pour la densité

$$d = 0,9883.$$

La première méthode employée nous avait conduit à la valeur

$$d = 0,9787.$$

La différence 0,0096 est du même ordre que les erreurs d'observation.

Nous remarquons, en effet, que notre manomètre ne peut indiquer les pressions avec exactitude qu'à 1 atmosphère près, et que nous avons dû employer les chaleurs spécifiques en dehors des limites où leurs déterminations ont été faites.

L'abaissement de température pendant la durée des expériences est une cause permanente d'écarts, qui tendent tous à *forcer* la valeur de la densité.

C'est pourquoi, tout en ayant donné la valeur de la densité tirée des cinq expériences au moyen des variations de pression consécutives au premier jet, nous pensons que la première méthode est plus sûre et nous a fourni un chiffre qui se rapproche davantage de la réalité.

C'est donc le nombre 0,9787 qui nous paraît le plus exact.

Tension maximum des vapeurs d'oxygène. — Le second élément physique que nous avions en vue de déterminer avec exactitude au moyen des cinq expériences relatées est la *tension maximum* des vapeurs d'oxygène. Cette détermination est encore très-incomplète, car elle demande un nombre beaucoup plus grand d'expériences.

Il faut pouvoir faire varier les températures entre cer-

taines limites parfaitement connues et observer simultanément les changements de pressions.

Dans cette première série de recherches, notre but étant avant tout de *liquéfier* l'oxygène, nous avons fait usage du *minimum de température* que l'on pouvait atteindre avec nos instruments.

Nous nous sommes servi, soit de l'acide carbonique, soit du protoxyde d'azote comme liquide auxiliaire; nous avons eu, par conséquent, deux *minima* correspondant chacun à l'un des deux liquides.

Les données numériques contenues dans le tableau de la page 193 nous montrent clairement la valeur de ces deux minima, l'un à la température de l'acide carbonique solide, l'autre à celle du protoxyde d'azote.

Après la sortie du deuxième jet liquide, la pression dans la première expérience est encore 285 atmosphères. Cette pression s'abaisse progressivement jusqu'à la limite inférieure 274, où elle reste stationnaire et invariable pendant plusieurs minutes.

Cette chute correspond à une diminution de 11 atmosphères seulement.

Le poids d'oxygène liquéfié durant cette chute de pression ne dépasse pas 6 grammes.

Nous sommes certain, par conséquent, que le tube condenseur *n'est pas plein;* donc, si la tension des vapeurs d'oxygène correspondant à la température de l'acide carbonique solide est inférieure à 274 atmosphères, la *condensation doit continuer,* mais nous voyons qu'elle s'arrête; par conséquent, la tension maximum des vapeurs d'oxygène à cette température est exactement 274 atmosphères.

Les trois premières expériences, faites avec l'acide carbonique, nous donnent les résultats suivants :

Première.............	274^{atm}
Deuxième.............	271
Troisième.............	272

Les deux dernières expériences, faites avec le protoxyde d'azote, donnent :

Quatrième............	251^{atm}
Cinquième............	253

La pression est moindre avec le protoxyde d'azote qu'avec l'acide carbonique.

Pour que ces chiffres aient une signification précise, il faut connaître exactement en degrés les températures auxquelles ces pressions correspondent : sans cela la pression maximum observée perdrait tout son intérêt.

Voici les déductions successives qui nous ont permis une première approximation.

Mesure des températures. — Nous avons indiqué dans un Chapitre précédent une formule générale que nous avons déduite directement de la Théorie mécanique de la chaleur par l'analyse. Cette formule lie ensemble les pressions maxima aux températures correspondantes. Elle comprend en outre dans ses facteurs la chaleur latente de volatilisation à une température prise pour base, ainsi que la différence $c - k$ des chaleurs spécifiques du liquide et de la vapeur. Cette formule est

$$t\frac{P'}{P} = \frac{[\lambda' + (c-k)(t'-t)]\, 431 \times 1,293\delta \times 274(t'-t)}{10333[(274+t')^2 - (274+t')(t'-t)]}.$$

Dans cette formule, on suppose connues les quantités suivantes :

$$P' \text{ à } t',\ \lambda',\ (c-k) \text{ et } \delta.$$

Comme la démonstration analytique de cette formule n'a pas encore été publiée, nous ne nous croyons pas autorisé à nous en servir, sans l'avoir vérifiée au moins par un exemple appliqué à l'eau, dont tous les éléments ont été déterminés avec tant de soin par M. Regnault.

Nous ne voulons nullement remplacer une démonstration par un exemple ; mais une vérification numérique de

cette nature aura le double avantage de montrer en détail l'emploi de cette formule et la coïncidence parfaite des résultats numériques.

Nous reprendrons cette question complétement dans un prochain travail, qui n'est point encore terminé.

Prenons, pour la vérification numérique de la formule, les données suivantes, tirées des tableaux de M. Regnault :

$t'^{0} = 200^{o}$;
$t = 82^{o}$;
P′, correspondant à $t'^{0} = 11688^{mm},96$ de mercure ;
δ, densité de la vapeur d'eau donnée par la courbe des covolumes, 0,62665 ;
$\lambda' = 464^{cal},3$;
$c - k$, d'après M. Regnault, entre 200° et 82°, soit 0,544.

Nous avons ainsi choisi un écart arbitrairement assez grand, car $t' - t = 118^{o}$.

On a, comme formule numérique à calculer,

$$l\,\frac{11688,96}{x} = \frac{(464,3 + 0,544.118)\,431.1,293.0,62665.274.118}{10333\,[(274 + 200)^{2} - \;274 + 200)\,118]}.$$

En opérant les calculs par logarithmes, on arrive au résultat suivant :

log. num.........	9,7747759	
log. dénom.......	9,2414547	
Différence......	0,5333212	
log. mod.........	0,3622157	
	0,1711055	log. de 1,482871
log. P′...........	4,0677740	
	1,482871	
	2,5849030	log. $384^{mm},51$

$x = 384,51$.

Or, si nous cherchons dans les Tables de M. Regnault la tension de la vapeur d'eau correspondant à 82 degrés, on trouve qu'elle est égale à $384^{mm},435$.

Cet exemple suffit pour montrer que notre formule représente avec toute exactitude la fonction qui lie la température aux pressions.

Nous avons le projet d'employer cette formule, adaptée à l'acide sulfureux, pour remplacer toutes les indications des thermomètres à alcool. On aura de cette manière des thermomètres dynamomètres d'une exquise sensibilité, qui remplaceront les données complétement aléatoires des thermomètres de toute espèce, dès qu'on dépasse — 20° ou — 25°.

La réduction complète des laborieux calculs numériques qu'exige cette transformation n'est pas encore finie, car nous voulons obtenir quelques vérifications expérimentales sur les éléments encore peu connus des liquides volatils employés.

Nous sommes donc encore obligé de recourir dans une certaine mesure au thermomètre à alcool.

M. Salleron, de Paris, m'en a construit une dizaine, gradués jusqu'à — 100° : ce sont ceux-là dont je me suis servi.

J'ai trouvé que l'acide carbonique se transforme en vapeur sous la pression de 760, à une température de — 80°.

Mais nos pompes produisent un vide presque absolu sur cet acide carbonique solide. Les thermomètres ne suffisent plus du tout pour connaître même approximativement la température que l'on amène; il faut employer la formule thermodynamique.

Pour déterminer la valeur de λ' pour l'acide carbonique à — 80°, j'ai utilisé deux formules précédemment démontrées dans une publication déjà mentionnée [1]. La première

[1] *Archives des Sciences physiques et naturelles*, janvier 1876.

est

$$\lambda^{-80} = \frac{10333(274-80)^2}{1,293\delta \times 431 \times 274},$$

quantité multipliée par la dérivée des pressions par rapport aux températures.

La seconde donne la valeur de cette dérivée, que nous appellerons D; elle est

$$D = \frac{0,041 \times 274}{274-80}.$$

Effectuant les calculs numériques et substituant à D sa valeur, on trouve, pour λ^{80},

$$\lambda^{80} = 96^{cal},766.$$

Nous avons pris, pour la densité à zéro, $\delta = 1,5241$ (Regnault). Une fois λ' connu, nous avons calculé la courbe représentée dans la *Pl. II* au moyen de notre formule générale, en donnant à t une série de valeurs de 10 degrés en 10 degrés.

Les abscisses de cette courbe représentent les températures, et les ordonnées les tensions correspondantes.

Si donc on connaît les pressions marquées au manomètre à mercure, lorsqu'on fait le vide sur l'acide carbonique, on connaîtra, grâce à cette courbe, la température de ce corps. Il y a dans cette détermination bien des éléments que l'on ne connaît que par à peu près, bien des chiffres à corroborer avec des expériences directes; aussi ne donnons-nous cette mesure des températures *que comme une première approximation*.

Voici le calcul pour la température — 120°:

$$\lambda' = 96^{cal},766,$$
$$(c-k) = 0,1947,$$

déduit par des analogies de corps isomorphes.

$$\begin{aligned}
\log 104,554 &= 2,0193407\\
\log 1,5241 &= 0,1830135\\
\log 1,293 &= 0,1115985\\
\log 431 &= 2,6344773\\
\log 274 &= 2,4377506\\
\log 40 &= 1,6020600\\
\hline
\text{log num.} \quad & 8,9882406\\
\log 10333 &= 4,0142264\\
\log 194^2 - 194 \times 40 &= 4,4753225\\
\log \frac{1}{m} &= 0,3622164\\
\hline
\text{log dénom.} \quad & 8,8517646
\end{aligned}$$

log quot. $= 0,1364760$ log de $1,36923$

$$\begin{aligned}
\log 760 = 2,8808136\\
1,36923\\
\hline
1,5115836 \text{ log de } 32^{mm},488.
\end{aligned}$$

La pression correspondant à — 120° est de $32^{mm},488$ de mercure.

C'est au moyen de calculs identiques que la courbe A des tensions de l'acide carbonique a été établie.

Nous avons fait un travail absolument analogue pour le protoxyde d'azote.

Le résultat est donné par la courbe B, calculée de 10 en 10 degrés.

Nous avons pris comme point de départ — 92° avec la pression barométrique de Genève, c'est-à-dire 730 millimètres.

C'est la température d'ébullition de ce liquide que j'ai observée directement.

Les deux courbes A et B montrent que le protoxyde d'azote conserve des tensions plus fortes que l'acide carbonique.

On peut donc descendre avec le protoxyde d'azote à des températures plus basses qu'avec l'acide carbonique.

Nos pompes O et O′, qui aspiraient l'acide carbonique vaporisé dans le tube D (*Pl. I, fig.* 2), faisaient le vide à 9 millimètres. La pression oscillait entre 8 et 12 millimètres, suivant la vitesse des pompes.

Nous pouvons donc admettre, *à titre provisoire,* que *la température correspondant aux trois premières expériences faites avec l'acide carbonique était d'environ* — 130°, *et de* — 140° *pour les deux dernières faites avec le protoxyde d'azote.*

On déduit de ces résultats que la tension maximum de l'oxygène liquide est

	Pression.
°	atm
— 130............	273
— 140...........	252

Une différence d'environ 10 degrés amènerait une élévation de pression de 21 atmosphères.

Telles sont, pour le moment, les conclusions numériques que ces premiers essais ont fournies.

Nous avons dit précédemment que le protoxyde d'azote nous a donné des pressions différentes de celles qui sont relatées dans les Traités de Physique. Voici comment nous nous en sommes aperçu.

En faisant les études préliminaires qui ont décidé le dispositif mécanique employé, j'ai mis en regard les deux tableaux suivants, donnant les tensions maxima de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote; c'était pour déterminer lequel des deux liquides il fallait choisir pour obtenir le plus grand froid.

Température.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.
o	atm	atm
—87,2....	»	1,0
—84,4....	»	1,10
—81,7....	»	1,22
—80,0....	1,0	»
—78,9....	»	1,37

Température.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Différences.
o	atm	atm	
−77,2....	1,36	»	
−76,1....	»	1,55	
−73,3....	»	1,77	
−70,5 ...	2,28	2,03	+0,25
−67,8....	»	2,34	
−63,9....	3,6	»	
−62,2....	»	3,11	
−59,4....	4,6	3,58	+1,02
−51,0....	7,0	5,36	+1,64
−48,8....	7,7	»	
−48,3....	»	6,09	
−37,2....	»	9,74	
−36,6....	12,5	9,91	+2,59

L'inspection de ce tableau montre que les pressions sont sensiblement les mêmes pour les deux liquides ; cependant, entre les températures —75° et —36°,6, les tensions du protoxyde d'azote *sont constamment inférieures aux tensions correspondantes de l'acide carbonique*. Cette raison me décida à employer d'abord l'acide carbonique, qui devait, d'après ce tableau, donner sous le vide le plus grand froid.

En effet, la formule qui lie les tensions aux températures montre que, si à une température quelconque un liquide possède une tension supérieure à celle d'un autre liquide à la même température, cette différence subsistera très-probablement pour toutes les températures avec le même signe.

Comme les températures de —35° à —50° sont beaucoup plus précises que celles que m'avait fournies l'alcool à —75° et —80°, j'ai cru devoir attacher plus de confiance aux pressions indiquées à ces températures moins basses.

Mais lorsque, dans les deux dernières expériences, je

remplaçai l'acide carbonique par le protoxyde d'azote pur, fabriqué au moyen du nitrate d'ammoniaque cristallisé, je trouvai pour ce corps des tensions *notablement supérieures* à celles de l'acide carbonique. Il y a donc eu une erreur manifeste dans les tableaux dressés, il y a quelques années, par Faraday et divers expérimentateurs.

Ces différences sont si marquées, que j'ai cru un instant avoir une rentrée d'air qui augmentait la pression du gaz à la condensation.

Pour être sûr du contraire, j'ai condensé tout le contenu du gazomètre dans le tube S, puis je l'ai laissé distiller. Les vapeurs rentraient dans le gazomètre lentement. Après avoir opéré une purge abondante, qui devait entraîner toute trace de gaz étranger, les pressions indiquées au manomètre correspondaient rigoureusement aux tensions maxima du protoxyde d'azote liquide.

La température indiquée par le thermomètre à alcool permettait de suivre degré par degré l'élévation progressive de la température, les pompes étant en arrêt.

Cette méthode présente l'avantage sérieux de permettre une observation de longue durée. La température indiquée au thermomètre est certainement égale ou très-légèrement supérieure à celle du protoxyde d'azote, de sorte que les indications du manomètre sont *dans tous les cas des minima.*

Voici le tableau que nous avons fait pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote :

Température.	Protoxyde d'azote.
o	atm
—92.....	1,0
—90.....	1,10
—88.....	1,15
—86.....	1,35
—84.....	1,40
—82.....	1,72

Température.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Différences.
°	atm	atm	
—80.....	1,0	1,90	—0,90
—78.....	1,15	2,12	—0,97
—76.....	1,33	2,36	—1,03
—74.....	1,55	2,60	—1,05
—72.....	1,78	2,85	—1,07
—70.....	2,08	3,15	—1,07
—68.....	2,41	3,50	—1,09
—66.....	2,71	3,80	—1,09
—64.....	3,10	4,20	—1,10
—62.....	3,45	4,60	—1,15
—60.....	3,90	5,05	—1,15
—58.....	4,40	5,50	—1,10
—56.....	4,90	6,10	—1,20
—54.....	5,46	6,32	—0,86
—52.....	6,10	7,05	—0,85
—50.....	6,80	7,63	—0,83
—48.....	7,40	8,30	—0,90
—46.....	8,05	9,00	—0,95
—44.....	8,72	9,60	—0,88
—42.....	9,45	10,30	—0,85
—40.....	10,25	11,02	—0,77
—38.....	11,00	11,70	—0,70
—36.....	11,90	12,50	—0,60
—34.....	12,70	13,19	—0,49

Ce tableau, dressé directement à la suite d'observations répétées, nous montre que le protoxyde d'azote a constamment des pressions supérieures à celles de l'acide carbonique, ce qui est d'accord avec les inductions théoriques que nous avons signalées.

Nous donnons ce tableau *in extenso,* car les pressions inscrites dans les Traités de Physique sont espacées et correspondent à des températures trop écartées.

Nous tenions aussi à comparer directement et dans des

conditions identiques l'acide carbonique et le protoxyde d'azote.

Le tableau général de nos expériences, tel qu'il est relaté à la page 193 de ce Mémoire, nous fournit encore une preuve péremptoire de l'état liquide de l'oxygène.

En effet, pour trois expériences (les n°s 2, 4 et 5), le troisième jet d'oxygène fut très-court et je fermai presque subitement le robinet régleur.

Cette manœuvre permit à une petite quantité d'oxygène liquide de rester adhérente aux parois du tube.

L'évaporation rapide abaissa de quelques degrés la température des parois, pendant que les vapeurs formées s'échappaient par l'orifice du robinet de sortie. Au moment de la fermeture, la pression était de 245 atmosphères dans la deuxième expérience. Quelques instants plus tard, elle s'élève jusqu'à 253 atmosphères. Cette élévation de la pression, au moment où la production du gaz est terminée depuis longtemps, ne s'explique que si l'on admet qu'une petite quantité d'oxygène repasse de l'état liquide à l'état gazeux.

La conductibilité des parois de cuivre du tube est suffisante pour établir l'équilibre de température très-rapidement.

Dans les deux autres expériences, la pression monta de 215 atmosphères, à 213 et de 205 à 212 atmosphères.

Solidification de l'oxygène. — Dans les troisième et quatrième expériences, nous nous sommes servi de la lumière électrique condensée par un réflecteur, pour examiner l'apparence des jets à la sortie de l'orifice.

Cette lumière intense nous a permis de distinguer nettement deux parties dans la veine fluide : une portion centrale, assez diaphane, ayant 2 à 3 millimètres de diamètre, et une portion périphérique, ayant de 10 à 15 millimètres, d'un blanc éclatant. Ces deux nappes concentriques ressemblaient à deux cylindres emboîtés l'un dans l'autre,

l'extérieur paraissant être fait de poussière de craie ou de neige. Leur longueur avait environ 10 à 12 centimètres.

Nous avons cherché à nous rendre compte de la nature de cette substance blanche, à savoir si ce n'était peut-être pas de l'oxygène solidifié.

Nous nous sommes servi pour cette recherche de la polarisation. En examinant, au moyen d'un prisme de Nicol, la lumière réfléchie à angle droit par rapport aux rayons incidents, on peut aisément distinguer si elle est polarisée ou non. Le réflecteur, placé à 2 mètres de l'orifice du jet, envoyait sur l'oxygène des rayons horizontaux.

M. H. Dufour, professeur de Physique à l'Académie de Lausanne, eut la complaisance d'examiner la lumière réfléchie par le jet, en se tenant de telle sorte que les rayons observés dans l'analyseur fussent émis normalement à l'axe du réflecteur parabolique.

Pendant le jet, le prisme de Nicol tournait entre les doigts de 90 degrés. Durant la rotation, M. Dufour saisit distinctement une notable différence dans l'intensité de cette lumière, ce qui prouve qu'elle était, partiellement au moins, polarisée.

Cette expérience, qui doit être répétée plusieurs fois encore, porterait à faire croire que l'oxygène, au sortir du tube, se volatilise avec une telle énergie que les particules liquides sont transformées en petits cristaux solides, vraie poussière d'*oxygène gelé*. La chaleur de l'air ambiant retransforme presque instantanément ces cristaux en gaz.

Voilà, dans leurs traits généraux, les résultats de toute espèce que nous ont fournis ces expériences. Ils sont encore bien incomplets et demandent à être vérifiés et surtout corroborés par d'autres recherches connexes. Il nous faut essayer de rendre cet oxygène liquide *visible* en le condensant dans des appareils transparents. Le problème

est très-complexe, hérissé de difficultés pratiques ; on doit empêcher le givre, qui se dépose de suite sur les surfaces froides et trouble leur apparence, on doit avoir des joints étanches avec des corps fragiles, etc., etc. Enfin nous lutterons et nous ferons notre possible pour tourner tous ces obstacles.

V. — Liquéfaction et solidification de l'hydrogène.

Après avoir obtenu les résultats précédents avec le gaz oxygène, nous avons été naturellement conduit à opérer de la même manière sur l'*hydrogène.*

Tout le dispositif mécanique que nous avons employé pour le premier gaz pouvait servir, sans aucun changement pour le second.

Il suffisait de déterminer une méthode chimique bien précise donnant de l'*hydrogène pur,* sans eau, sans trace de gaz étranger, et laissant dans l'obus un résidu *non volatil.*

Ces deux conditions sont indispensables si l'on veut opérer avec précision et ne pas troubler les indications de l'expérience par l'introduction de facteurs dont il est impossible de mesurer les effets.

Pour ces motifs, j'ai écarté les moyens reposant sur la décomposition de l'eau, soit par les métaux alcalins, soit par la pile, et je me suis arrêté au procédé suivant, sur le conseil de M. Monnier.

M. Berthelot a démontré dans la synthèse de l'acide oxalique et de l'acide formique que, si l'on mélange du formiate de potasse avec de la potasse caustique, on obtient, en chauffant le mélange à 225 degrés, de l'hydrogène absolument pur sans trace d'eau ni de substance étrangère.

Voici la formule qui explique la réaction :

$$4\,CHO^2K + 2\,KHO = C^2O^4K^2 + 2\,CO^3K^2 + H^4.$$

Ajoutons un excès de potasse, la réaction suivante se formera :

$$C^2O^4K^2 + 2\,KHO = 2\,CO^3K^2 + H^2.$$

Total pour l'hydrogène H^8.

Le résidu consiste uniquement en carbonate de potasse qui reste dans l'obus et n'est point volatil.

Les expériences préliminaires, faites au laboratoire, me donnèrent des résultats très-satisfaisants.

La réaction marche très-régulièrement, sans soubresaut, et la température est fixe à 225 degrés.

Voici la charge de formiate de potasse et de potasse que nous mîmes dans l'obus, lors de la première expérience, faite le jeudi 10 janvier, de 7 heures à 9 heures du soir :

Formiate CHO^2K..............	1261^{gr}
Potasse KHO..................	500

Le tout fut préalablement chauffé à 150 degrés pour chasser toute trace d'eau et donner une certitude absolue de la pureté du mélange.

L'obus lui-même fut chauffé à 150 degrés pour éviter de toute manière l'influence de l'humidité.

Ces préparatifs terminés, l'obus fut fixé à sa place et l'opération commença.

Les pompes à acide sulfureux condensèrent le protoxyde d'azote régulièrement comme dans les expériences précédentes, et bientôt le givre épais, qui apparut sur le manomètre à oxygène, nous indiqua que l'on pouvait activer la production de l'hydrogène.

Voici le relevé de mes notes, prises pendant l'expérience :

8^h 32^m. Le givre est intense partout sur toute la canalisation de protoxyde d'azote.

La pression de l'hydrogène est de 50 atmosphères.

	Pression.
8h.34m	60atm
8.35	70
8.38	80
8.43	90
8.45	92

La flamme du gaz est un peu baissée, pour ne pas trop chauffer les parois extérieures de l'obus et égaliser la température.

	Pression.
8.47m	100atm
8.50	112
8.52	140
8.56	150
8.58	170
8.59	190
9. 0	200
9. 1	215
9. 1.30s	225
9. 1.45	240
9. 2	260
9. 4	300
9. 5	340
9. 5.30	350
9. 6	370
9. 6.15	400
9. 6.30	450
9. 7	500
9. 8	550
9. 9	590
9.10.30	640
9.11	650
9.11.30	652

La pression est presque stationnaire, après avoir monté

graduellement pendant quarante minutes; j'ouvre le robinet de fermeture.

Le jet est éclairé par une forte lumière électrique.

Au moment de l'ouverture, on vit jaillir par l'orifice de la lance un jet opaque d'une teinte bleu-acier très-caractérisée. La portion opaque avait environ $0^m,14$ de longueur et un diamètre de $0^m,015$ à $0^m,020$ environ.

Au-dessous de cette partie bleue, non transparente, on distinguait nettement, au travers d'un fort brouillard produit par la condensation vésiculaire de l'hydrogène, une zone blanchâtre, moins bleue que celle dont elle était la continuation, et suffisamment translucide pour permettre de distinguer les objets fortement éclairés qui se trouvaient de l'autre côté.

Au même instant nous entendîmes un bruit strident, aigu, comparable à celui que produit une barre de fer rougie jetée subitement dans l'eau, puis simultanément sur le sol un crépitement très-caractéristique, rappelant le son de grenaille projetée à terre.

Le jet, au lieu de rester continu, comme cela se passait avec l'oxygène, devint intermittent; il ne s'échappait plus que par saccades hors du long tube.

Chaque projection était accompagnée du crépitement dont nous venons de parler.

Après quelques secondes, je fermai le robinet de réglage: la pression était encore à 370 atmosphères.

Cette pression baissa progressivement jusqu'à 320 atmosphères, puis remonta lentement et durant plusieurs minutes jusqu'à 330 atmosphères.

A $9^h\ 18^m$, je rouvris le robinet de fermeture.

Un jet extrêmement court sortit avec une violente projection de corpuscules solides, puis l'orifice, quoique ouvert, ne laissa plus rien échapper.

Le manomètre marquait 315 atmosphères.

Voyant cet arrêt complet dans l'émission de l'hydrogène,

nous conclûmes de suite que sa solidification s'était produite dans l'intérieur du tube.

Pour nous en rendre compte, je fis arrêter les pompes qui aspiraient les vapeurs de protoxyde d'azote et j'ouvris le robinet de réglage, de manière à amener une condensation de vapeurs de protoxyde d'azote dans le tube D.

Cette manœuvre contribua à faire remonter la température : aussi, à chaque instant, les décharges d'hydrogène devinrent-elles plus fréquentes; elles se suivaient toutes les demi-minutes et conservaient les apparences que nous avons signalées. Environ un quart d'heure après l'ouverture du robinet de réglage, la dernière décharge eut lieu et la pression revint à zéro.

Nous pouvions, vers la fin de l'expérience, allumer le gaz qui sortait par l'extrémité de la lance entre les décharges; mais, dès qu'une projection violente se produisait, la flamme s'éteignait.

Cette première recherche ne permet d'avoir aucune notion sur la densité de l'hydrogène, liquide ou solide, car les observations ne nous ont pas permis d'enregistrer des chiffres précis sur la quantité d'hydrogène conservé à chaque instant dans le tube. L'intermittence des décharges, la congélation partielle ou totale de l'hydrogène liquide, les variations du manomètre, toutes ces brusques modifications imprévues ont mis du désarroi dans nos observations et nous devons les reprendre avec beaucoup de soin pour obtenir quelques chiffres définitifs.

Cette expérience permet cependant de considérer comme acquise la possibilité de liquéfier l'hydrogène sous une pression de 650 atmosphères et — 140°. Cette pression est dans tous les cas *supérieure* à la tension maximum des vapeurs d'hydrogène correspondant à — 140°.

Quant à la *solidification de l'hydrogène,* on pouvait non-seulement la prévoir, mais même la prédire d'avance à cause du faible poids atomique de ce corps.

On sait que les chaleurs latentes des liquides sont sensiblement en raison inverse du poids atomique des vapeurs qu'ils développent.

La formule exacte qui donne la chaleur latente, ainsi que nous l'avons démontré, est

$$\lambda = \frac{10333\,(274 + t) \times 0{,}041}{1{,}293\,\delta \times 431},$$

dans laquelle δ correspond à la densité limite, c'est-à-dire au *poids atomique*.

t est la température du point d'ébullition.

Or, si l'on applique cette formule à l'oxygène liquide et à l'hydrogène, on voit que les valeurs de λ pour chacun de ces liquides doivent être à peu de chose près dans le rapport des poids atomiques.

En effet, ces deux liquides ont été obtenus à la même température de $-140°$, sous des pressions qui ne diffèrent pas considérablement l'une de l'autre. Les températures d'ébullition pour chacun de ces deux corps ne doivent pas être distantes de plus de 20 à 25 degrés au maximum.

Ainsi, en appelant λ la chaleur latente de l'oxygène et λ' celle de l'hydrogène, on doit avoir le rapport

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{(274 + t')\,\alpha}{(274 + t)\,\alpha'}.$$

$274 + t'$ correspond à la température absolue du point d'ébullition de l'hydrogène et $274 + t$ est la température absolue du point d'ébullition de l'oxygène.

Le rapport des poids atomiques est

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 16;$$

donc il est *très-probable* que le rapport des chaleurs latentes est

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{(274 + t')\,\alpha}{(274 + t)\,\alpha'} > 10,$$

c'est-à-dire que la chaleur latente de l'hydrogène est au moins 10 fois supérieure à celle de l'oxygène.

Si cette hypothèse est vraie, dès que le liquide condensé peut s'évaporer de nouveau, la quantité de chaleur absorbée par ce changement d'état est tellement considérable que le liquide restant est forcé de se congeler en se solidifiant.

En se basant sur le rapport des poids atomiques, 1 kilogramme d'hydrogène condensé absorberait plus de 2000 calories!

Il n'y a rien d'étonnant que l'expérience ait confirmé ce que les équations thermiques annonçaient comme très-probable, et cette vérification est une preuve de plus à l'appui des bases sur lesquelles est fondée la Théorie mécanique de la chaleur.

D'ici à quelques jours nous reprendrons de nouvelles expériences sur la liquéfaction de l'hydrogène et nous tâcherons de recueillir les produits de la condensation, afin de mieux les étudier. Il sera effectivement très-utile de constater l'apparence physique de ce corps, que toutes les analogies font considérer comme un métal et qui semble bien en avoir revêtu le caractère dans l'expérience que nous venons de rapporter.

VI. — Conclusions.

Il nous est impossible de terminer ce Mémoire sans énumérer en quelques mots les conclusions que l'on peut tirer de ces expériences sur la liquéfaction des gaz, et sans rappeler les résultats très-semblables obtenus tout dernièrement par M. L. Cailletet, de Paris.

Nous avons cherché à concilier les phénomènes principaux qui concernent les gaz, appelés *permanents*, avec la loi de Mariotte, la théorie de M. Clausius et les expériences de MM. Regnault et Natterer.

L'antagonisme apparent qu'un raisonnement précipité faisait naître entre la loi de la cohésion et les principes de la Théorie mécanique de la chaleur disparaît entièrement en faisant intervenir un facteur nouveau, qui est la *longueur d'oscillation calorifique.*

Dans les expériences de M. Natterer, que nous avons relatées au tableau du premier Chapitre, on voit les pressions augmenter bien plus rapidement que ne l'indique la loi de Mariotte; est-ce l'effet simplement de la dimension des atomes ou des molécules des gaz, ainsi que le dit M. Clausius?

Non certainement, car, si cette cause était la seule en jeu, l'écart devrait être très-peu sensible jusqu'à une pression assez élevée, suffisante pour mettre les molécules presque au contact, puis passerait brusquement à une valeur considérable, que motiverait l'impénétrabilité de la matière.

Au lieu de cela, nous voyons les écarts de la loi de compressibilité des gaz augmenter progressivement, mais sans secousse, et passer d'une valeur nulle à une valeur élevée pour les fortes pressions.

Cela nous indique clairement que la loi de Mariotte est rigoureuse pour les gaz, *tant que l'écart moyen des molécules est encore plus grand que la longueur d'oscillation calorifique correspondant à la température de ce gaz.*

Dès que cet écart devient égal à cette longueur d'oscillation, la pression croît plus vite que ne l'indique la loi de Mariotte, puisque la force du calorique s'ajoute à la pres sion des gaz. Si, à ce moment, on comprime encore le volume gazeux, on rencontre un obstacle de plus en plus puissant, car les vibrations calorifiques s'effectuent avec une intensité qu'aucune force ne peut maîtriser.

Les expériences faites sur la dilatation des solides et des liquides prouvent que ces dilatations se produisent avec une énergie supérieure à la cohésion moléculaire.

On arrive ainsi, dans la compression des gaz, à rencontrer des résistances aussi puissantes que celles qu'opposent les liquides et les solides.

Nous avons dit que les forces moléculaires de la cohésion devaient passer par une valeur particulière k pour que l'état liquide pût prendre naissance.

Cette valeur de k est une fonction de la température égale pour tous les liquides.

Il est facile de se rendre compte physiquement de la nécessité d'une semblable condition.

Supposons un volume gazeux, à une pression quelconque, et admettons que la condensation liquide ait commencé.

Quels sont les caractères physiques particuliers de l'état de cette vapeur et de son liquide? Évidemment, le liquide *doit présenter une densité supérieure* à celle des vapeurs et l'on doit distinguer la surface de contact qui les réunit.

L'augmentation de densité des vapeurs, au moment de la condensation, est une preuve du plus grand rapprochement des molécules; mais, avant la condensation, ces molécules ne s'attiraient-elles pas du tout?

Elles s'attiraient certainement; à chaque choc, deux molécules se saisissaient par leur force d'attraction, mais la température et les vibrations calorifiques correspondant à ce travail élémentaire de condensation les désagrégeaient de suite et empêchaient l'état liquide d'être stable.

En fait, la cohésion moléculaire agissant d'une manière égale dans toutes les parties de cette masse gazeuse et nulle part *avec assez d'énergie pour rendre la condensation stable,* le gaz garde sa forme gazeuse.

Vient-on maintenant à augmenter le nombre des molécules gazeuses et à abaisser la température, la séparation va de suite s'opérer dans le milieu gazeux et le liquide se précipitera vers le fond du réservoir.

En effet, la puissance d'attraction ayant augmenté par le rapprochement plus grand des molécules et par la diminution de l'amplitude des oscillations calorifiques, lorsque 2 molécules se seront soudées ensemble par la cohésion, elles ne trouveront plus les éléments dynamiques nécessaires pour se soustraire à cette influence, qui deviendra définitive.

Dès cet instant, la condensation s'opère sans arrêt et le liquide s'accumule dans le fond du condenseur.

Il y a donc nécessairement *une limite nettement tranchée* dans tout milieu gazeux qui se condense. Cette limite correspond *au point critique,* tel qu'on l'appelle aujourd'hui.

Au point critique, l'attraction moléculaire est égale à k, constante pour tous les liquides à la même température.

Les expériences que nous avons signalées tendent aussi à donner une preuve certaine du fait que tous les liquides passent forcément par l'état gazeux à une certaine température, *quels que soient la pression et le volume* sous lesquels on les maintient.

Par une très-heureuse coïncidence, la plupart des phénomènes observés, relatifs à la condensation des gaz permanents, ont été dévoilés presque au même moment à Paris et à Genève.

Cette coïncidence a un double avantage, d'abord de donner un degré de certitude absolue aux phénomènes eux-mêmes, puis de démontrer que toutes les déductions logiquement enchaînées à la Théorie mécanique de la chaleur trouvent une sanction complète quand on les transporte du domaine purement spéculatif dans le domaine de la Physique expérimentale.

M. Cailletet, au moyen d'une disposition des plus élégantes et d'une simplicité parfaite, a donné une preuve irrécusable de la liquéfaction des gaz permanents.

Ses expériences, antérieures aux miennes, sont basées

uniquement sur l'influence thermique due à la détente des gaz. Elles peuvent se reproduire facilement et en présence d'un nombreux public.

En 1828, c'est-à-dire il y a juste cinquante ans, M. D. Colladon, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, fit à Genève de nombreuses tentatives pour arriver à liquéfier les gaz incoercibles et notamment l'air atmosphérique. Son appareil ([1]), représenté dans la *Pl. I*, *fig.* 3, était assez semblable à celui de M. Cailletet. Voici en deux mots le dispositif:

La pression était produite par une pompe hydraulique; elle se transmettait par une tubulure à vis C*c* à l'intérieur et dans le haut d'un très-fort cylindre creux d'acier B, rempli partiellement de mercure.

Dans le cylindre B plongeait un tube en verre T, ouvert par le bas et soudé à sa partie supérieure à un second tube *t'*, en verre épais, dont le diamètre intérieur n'avait que $1^{mm},5$ à 2 millimètres.

Le second tube sortait du cylindre B en traversant le couvercle allongé A, auquel il était soudé à la gomme laque; on le pliait ensuite à la lampe d'émailleur, et son extrémité recourbée *t'* pouvait être refroidie et rendre la liquéfaction visible, si l'on parvenait à la produire.

Les gaz expérimentés remplissaient tout le tube T au commencement de l'expérience.

M. Colladon a opéré avec des températures de — 30° et des pressions qui ont atteint 400 atmosphères sans obtenir de résultat.

Malheureusement, la Théorie dynamique de la chaleur n'était pas encore connue; car, sans cela, en ouvrant brusquement le robinet de l'échappement de l'eau, la liqué-

---

([1]) Les pièces principales de cet ancien appareil existent encore, et sont conservées depuis plusieurs années dans les bureaux de la Société genevoise pour la construction des instruments de Physique.

faction des gaz permanents aurait eu lieu depuis cinquante ans.

M. D. Colladon nous a facilité notre travail par ses précieux conseils et nous lui en témoignons ici notre profonde gratitude.

L'étude que nous avons commencée dans ce Mémoire demande à être complétée par de nombreuses expériences. Il faut encore accumuler une foule de renseignements de toute nature pour donner aux résultats numériques une parfaite exactitude.

Ce que nous espérons surtout, c'est que ce genre de recherches fera considérer l'emploi du *froid* dans les laboratoires de Physique comme un moyen essentiel pour l'étude des forces moléculaires.

Qui sait si les cristallisations et certaines réactions chimiques ne trouveront pas dans ces procédés des conditions particulièrement favorables ?

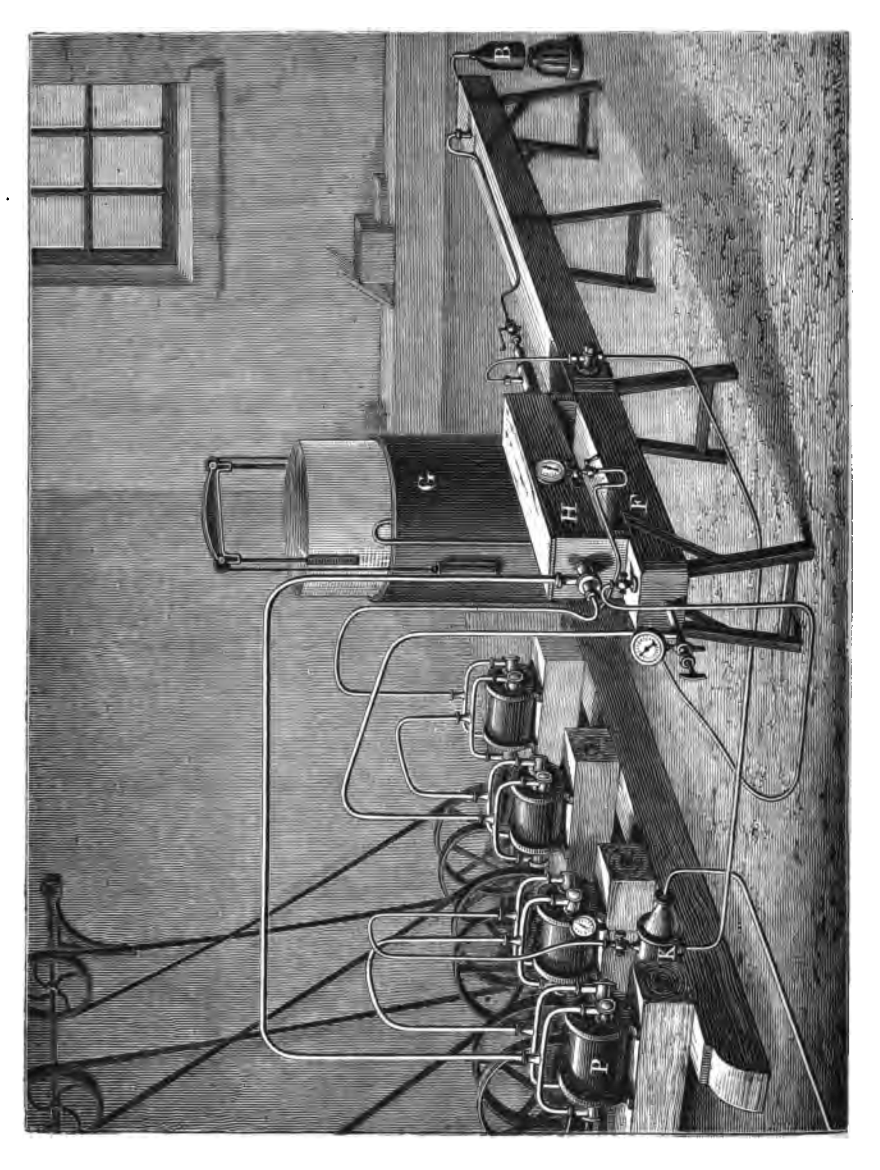
Une des causes principales qui ont arrêté la plupart des expérimentateurs, c'est le manque de moyens mécaniques, trop dispendieux pour pouvoir être à la portée de tous.

Grâce à la Société genevoise pour la construction d'instruments de Physique, j'ai eu à ma disposition un matériel mécanique d'une grande valeur, que l'on peut estimer au moins à 50 000 francs.

C'est uniquement par le fait de cette bonne fortune que j'ai pu réussir dans ces recherches.

Il serait à désirer que les grands laboratoires eussent à leur service des moyens analogues : ils faciliteraient mille travaux d'un intérêt incontestable et auxquels il faut renoncer faute d'instruments suffisants.

Nous compléterons ce Mémoire dès que nos expériences nous auront fourni de nouveaux matériaux.


B
G
H
F
K
P

SUR LA RÉFLEXION MÉTALLIQUE DES RAYONS CALORIFIQUES OBSCURS POLARISÉS;

PAR M. L. MOUTON.

Les expériences qui ont été exécutées sur la réflexion de la lumière polarisée, et en particulier celles de M. Jamin ([1]), mettent nettement en évidence un certain nombre de lois s'appliquant à tous les corps réfléchissants et que je vais résumer.

D'abord, si l'on fait réfléchir un nombre quelconque de fois sur un miroir quelconque un rayon polarisé dans les azimuts déterminés par le plan d'incidence et le plan perpendiculaire (azimuts principaux), il reste toujours polarisé dans le même plan après la réflexion.

Ce principe, qui découle naturellement de l'idée qu'avec Fresnel nous nous faisons d'un rayon polarisé, a été du reste établi expérimentalement pour le verre et les métaux, par Brewster ([2]).

Combiné avec celui de la coexistence des petits mouvements, il entraîne une importante conséquence pratique : pour étudier l'action de la réflexion sur un rayon primitivement polarisé dans un azimut quelconque, on n'a qu'à le décomposer en deux polarisés dans les azimuts principaux; la direction de leurs vibrations n'ayant pas été changée par la réflexion, ils n'ont pu éprouver que des changements de phase et des variations d'amplitude.

Les variations d'amplitude peuvent s'exprimer par la multiplication des amplitudes incidentes par deux nombres I (vibration parallèle au plan d'incidence) et J (vibration

([1]) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, XXII et XXIX.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 296.

perpendiculaire à ce plan), ces deux nombres étant supposés toujours positifs et évidemment au plus égaux à l'unité.

La définition des modifications apportées aux phases demande quelques explications.

Un changement quelconque produit dans la phase d'un mouvement vibratoire peut toujours être considéré comme résultant d'un certain chemin parcouru dans l'air ; le phénomène de la réflexion peut ainsi s'assimiler à la traversée d'une lame cristalline, traversée qui, convertie en air, donne un chemin d pour la vibration parallèle au plan d'incidence et un chemin d' pour l'autre.

Mais il se produit ici, à l'observation, un fait particulier que n'offrent pas les plaques minces. Par suite du retournement, de l'observateur qui naturellement se place de façon à recevoir dans l'œil le rayon réfléchi comme il y recevait le rayon incident, la vibration située dans le plan d'incidence paraît frappée d'un changement de signe, ou, si l'on aime mieux, d'un retard d'une demi-onde qui n'est qu'apparent. Ainsi il est bien évident qu'à l'incidence normale les deux rayons ont été identiquement modifiés, et pourtant le plan de vibration primitif paraît avoir subi une rotation de 90 degrés ; c'est que l'observateur s'est retourné, et qu'il n'en continue pas moins à définir par sa droite ou sa gauche la direction positive de l'axe de coordonnées situé dans le plan d'incidence.

Je crois qu'il est naturel de ne pas faire entrer cette demi-longueur d'onde dans l'expression physique du phénomène ; les résultats d'observation ainsi modifiés se trouvent alors immédiatement comparables à ceux que fournissent les théories mécaniques, où naturellement on conserve toujours le même système d'axes de coordonnées. J'appellerai donc *différence de phase produite par la réflexion* l'expression $\frac{d-d'}{\lambda}$, qui sera par conséquent nulle

pour l'incidence normale; la courbe obtenue en prenant pour abscisses des longueurs proportionnelles aux angles d'incidence de zéro à 90 degrés et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $\frac{d-d'}{\lambda}$ sera la courbe des différences de phase; on aura une courbe correspondante des rapports $\frac{I}{J}$.

Cela posé, outre le principe de Brewster cité plus haut, les résultats acquis pour la réflexion de la lumière peuvent s'énoncer ainsi (¹) :

La courbe des différences de phase, partant de l'origine à l'incidence normale, atteint pour tous les corps la valeur $\frac{1}{2}$ à l'incidence rasante ou 90 degrés; cette valeur est positive pour les métaux et les substances transparentes d'indice supérieur à 1,46 environ.

La forme de cette courbe diffère avec les substances réfléchissantes. Ainsi, pour les métaux, elle semble s'élever d'une façon continue de zéro à 90 degrés; pour le verre, elle reste sensiblement confondue avec l'axe des abscisses jusqu'à l'incidence brewsterienne; puis, s'élevant brusquement, elle atteint une valeur sensiblement égale à sa limite supérieure $\frac{1}{2}$.

Enfin, pour une substance donnée, la forme de la courbe se modifie d'une façon continue quand la longueur d'onde de la lumière réfléchie se modifie elle-même d'une façon continue.

Quant aux valeurs du rapport $\frac{I}{J}$, elles partent de l'unité pour l'incidence normale et paraissent y revenir pour l'incidence rasante; la courbe qui les représente est également propre à chaque substance et à chaque longueur d'onde, mais elle présente avec la précédente cette relation re-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 282.

marquable que toujours la valeur $\frac{I}{J}$ est minimum à l'incidence pour laquelle la différence des retards est $\frac{\lambda}{4}$ (1).

Je me suis proposé, dans ce Mémoire, de rechercher comment se modifient les lois précédentes, quand, sortant du spectre lumineux, on fait réfléchir sur des miroirs métalliques des radiations purement calorifiques occupant dans le spectre général des positions bien déterminées de plus en plus distantes du rouge.

Je décrirai successivement la disposition expérimentale, le mode d'opération et de calcul, et je donnerai en troisième lieu les résultats que j'ai déjà obtenus.

Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement de la Physique qu'a organisé M. Desains à la Sorbonne. On y retrouvera donc le dispositif expérimental qui lui appartient (2).

I. — Disposition expérimentale.

La source de chaleur est la lampe de MM. Bourbouze et Wiesnegg, dans laquelle, comme on le sait, un capuchon de toile de platine est maintenu au rouge blanc par la combustion du gaz d'éclairage et d'un courant d'air amené par une trombe à eau à une pression constante d'environ 20 centimètres de mercure. Dans ces conditions, cette source est d'une remarquable constance, et elle présente de plus

(1) On voit sans peine que cette manière d'envisager les faits traduit fidèlement les résultats classiques de Fresnel relatifs au verre; devant toujours prendre la valeur positive des coefficients $\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}$ et $\frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)}$, on remplace le changement de signe de ce dernier à l'incidence brewsterienne par une différence de marche brusque de $\frac{\lambda}{2}$ entre les deux composantes.

(2) *Voir*, entre autres, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 14 mai 1877, p. 1056.

l'avantage d'un grand développement du spectre calorifique obscur.

La lampe est placée dans une première pièce, à 30 centimètres environ de la cloison qui sépare cette pièce de la voisine ; cette cloison est tapissée de feuilles de cuivre et percée d'un trou où est encastrée à hauteur de la lampe une lentille de verre ordinaire de 15 centimètres de foyer. Dans la seconde pièce, sur un solide banc d'optique articulé se trouvent : 1° un énorme prisme biréfringent avec alidade et cercle divisé, à image extraordinaire redressée et achromatisée : c'est le polariseur ; 2° une plaque de verre à inclinaison variable et mesurée autour d'un axe horizontal, destinée à compenser les effets de polarisation produits par le prisme disperseur qu'on va voir (1) ; 3° un écran percé d'une fente sur laquelle se forme l'image extraordinaire de la lampe ; l'image ordinaire, en tournant, est, dans toutes les orientations du polariseur, interceptée par l'écran ; plus loin se trouve une lentille achromatique, puis, au centre d'une articulation du banc, le miroir sur un cercle gradué mesurant l'incidence. Le faisceau réfléchi est reçu sur un prisme de verre ordinaire, puis traverse un nouveau prisme biréfringent analyseur, semblable au polariseur, et se résout finalement en deux spectres dont l'extraordinaire demeure fixe et pur pendant la rotation de l'analyseur, l'ordinaire tournant autour sans jamais empiéter sur lui. Le spectre extraordinaire tombe sur une pile thermo-électrique linéaire, dont l'ouverture est, comme celle de la fente, de 1 millimètre environ, communiquant avec un excellent galvanomètre de M. Ruhmkorff (2). Cette pile était munie

(1) J'ai emprunté l'idée de cette lame compensatrice au travail de MM. Fizeau et Foucault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 147.

(2) On arrive facilement à apprécier le $\frac{1}{10}$ de degré, ce qui suffit ; le galvanomètre n'étant jamais dans un repos asbolu, les méthodes d'am-

d'une vis permettant de la déplacer parallèlement aux bandes du spectre.

Tous les systèmes optiques analogues au précédent présentent un réglage délicat : c'est celui des sections principales des polariseur et analyseur par rapport à un azimut bien déterminé. L'emploi des prismes biréfringents permet de simplifier ce travail. Prenant pour ligne de repère la direction du fil à plomb, on amène d'abord la ligne 0-180 du limbe du polariseur ou analyseur à coïncider avec cette direction; puis, plaçant ce fil à plomb à la place de la lampe et l'éclairant par derrière, l'alidade du prisme étant fixée au zéro, on amène, par le mouvement à frottement dur indépendant de cette alidade, les deux images négatives du fil qui se projettent sur l'écran fente à coïncider. L'alidade se trouve ainsi accompagner la section principale du prisme, et donne par conséquent, si, comme c'était le cas, on en utilise l'image extraordinaire, la direction même des vibrations qu'on étudie.

II. — Mode d'opération et de calcul.

J'ai opéré sur trois longueurs d'onde que je désigne par λ_1, λ_2, λ_3, réparties dans la partie obscure du spectre, et sensiblement symétriques par rapport au rouge extrême, λ_1 du jaune, λ_2 du vert-bleu et λ_3 du bleu-indigo. Trois traits verticaux étaient à cet effet tracés sur un écran accompagnant la pile, et l'extrémité rouge du spectre lumineux étant amenée à coïncider, par exemple avec le trait marqué 1, la fente de la pile se trouvait frappée par les radiations obscures dont je désigne par λ_1 la valeur moyenne, etc.

---

plification des angles ne présentent ici, le plus souvent, que des avantages illusoires.

Ayant été témoin d'une partie des expériences par lesquelles M. Desains a étudié la rotation imprimée par une plaque de quartz perpendiculaire aux plans de polarisation des rayons calorifiques obscurs [1], j'ai pu, par le même procédé, fixer cette rotation pour les trois longueurs d'onde que j'ai employées. Avec une plaque de quartz droit qui donnait à la lumière du sodium une rotation exacte de 100 degrés, les rotations correspondant aux radiations λ_1, λ_2, λ_3 ont été respectivement 32, 16 et 10 degrés. En prenant la loi de Biot, au moins comme première approximation, on obtiendrait

$$\lambda_1 = 0^{mm},0010, \quad \lambda_2 = 0,0014 \quad \text{et} \quad \lambda_3 = 0,0018.$$

Ces chiffres, dont le dernier est supérieur au triple de la longueur d'onde des raies D, donnent une idée du secours qu'on est en droit d'attendre de l'étude des phénomènes calorifiques au point de vue de l'établissement ou de la vérification des théories optiques.

Je n'avais pas à démontrer les principes de Brewster relativement aux rayons calorifiques obscurs. Dès 1849, MM. de la Provostaye et P. Desains [2] étudiaient ce que devenaient après leur réflexion des rayons calorifiques primitivement polarisés dans l'un ou l'autre des azimuts principaux, constataient que la réflexion ne modifiait pas le plan de polarisation et établissaient les lois de la variation de leur intensité avec l'incidence. Aussi, dans toutes les séries d'expériences, la vérification de ces principes était mon critérium du bon réglage des divers appareils et de l'état du galvanomètre, les déviations de celui-ci de-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 14 mai 1877, p. 1056.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 109 et suivantes.

vant, dans les différents azimuts, indiquer des intensités conformes à la loi de Malus.

Voici un exemple entre autres :

Métal des miroirs; incidence 65 degrés; polariseur à 90 degrés, c'est-à-dire chaleur incidente polarisée dans le plan d'incidence ; longueur d'onde λ_2.

I.	II.	III.	IV.
Azimuts de l'analyseur.	Déviations galvanométriques.	Intensités.	Intensités d'après la loi de Malus.
°	°		
90	13,1	1	1
0	0	0	0
45	6,6	0,50	0,50
30	3,3	0,25	0,25
60	9,8	0,75	0,75

Même disposition; polariseur à zéro, c'est-à-dire chaleur incidente polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Azimuts de l'analyseur.	Déviations galvanométriques.	Intensités.	Intensités d'après la loi de Malus.
°	°		
0	10	1	1
90	0	0	0
45	5,1	0,51	0,50
30	7,4	0,74	0,75
60	2,5	0,25	0,25

Les nombres de la colonne III, intitulée *Intensités*, ont été calculés en supposant la proportionnalité aux intensités des impulsions galvanométriques; leur conformité avec ceux de la colonne IV peut être considérée, ainsi que je le faisais, comme une preuve du bon réglage des appareils, en même temps qu'elle pourrait être invoquée, s'il en était besoin, comme une justification de toute la méthode.

Quand le rayon incident est polarisé dans un azimut autre

que zéro ou 90 degrés, la réflexion le rend en général elliptique. C'est donc aux propriétés d'un tel rayon qu'on doit demander les procédés expérimentaux destinés à fournir le rapport $\frac{I}{J}$ et la différence de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$ définis plus haut.

Je ne ferai qu'énoncer ici celles de ces propriétés sur lesquelles je me suis appuyé, renvoyant pour leur démonstration aux *Études de réflexion métallique de la lumière* de M. Jamin [1].

Le plan d'incidence est horizontal; l'observateur recevant le rayon réfléchi en pleine poitrine, je prends l'axe des X dans le plan d'incidence, et la partie positive de cet axe toujours dirigée vers la droite de l'observateur, supposé inconscient du demi-tour qu'il a opéré; l'axe des Y est perpendiculaire au précédent et se dirige de bas en haut : les angles seront comptés comme d'habitude de OX vers OY.

1° *Mesure de* $\frac{I}{J}$ [2]. — Si la vibration incidente fait un angle a avec l'axe des X, ses deux composantes ont pour amplitudes $\cos a$ et $\sin a$, et après la réflexion $I\cos a$ et $J\sin a$. L'analyseur placé successivement dans les azimuts zéro et 90 degrés, on aura deux lectures galvanométriques proportionnelles à $I^2\cos^2 a$ et $J^2\sin^2 a$. Bien que les vérifications de la loi de Malus, rapportées plus haut, montrent la proportionnalité des déviations galvanométriques aux intensités calorifiques dans les limites où j'opérais, j'ai préféré toujours disposer de l'angle a, dans cette première mesure, de façon à rendre à peu près égales les deux lectures. Si α et β sont ces deux déviations, on a

$$\frac{I}{J} = \operatorname{tang} a \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}},$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 321 et suivantes.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 2 avril 1877.

2° *Mesure de* $\frac{d-d'}{\lambda}$. — Après avoir traversé un prisme de spath, dont on n'utilise que l'image extraordinaire, un rayon elliptique présente, quand la section principale du prisme coïncide avec le grand axe de l'ellipse, un maximum d'intensité; avec le petit axe un minimum; et si l'on étudie ces intensités dans des couples d'azimuts α et $\alpha+90°$, en allant du grand axe au petit, la première l'emportera sur la seconde tant que l'azimut α sera compris entre le grand axe et 45 degrés de cet axe, pour lui devenir inférieure dès que α aura dépassé cette bissectrice des axes.

On peut donc par ce moyen fixer l'azimut des bissectrices des axes de l'ellipse, et on le peut d'autant mieux que c'est autour de ces bissectrices qu'une même variation $\Delta\alpha$ produit dans les deux lectures rectangulaires une plus grande différence. J'ai pu, dans les bonnes séries, le fixer à $\frac{1}{2}$ degré près.

A ces avantages, déjà utilisés par de Senarmont pour la lumière, s'en joignent de spéciaux aux études calorifiques : d'abord il n'est demandé à la source de chaleur que d'être constante pendant la durée de chaque couple d'observations, et j'ai pu rendre cette durée très-courte par un mouvement spécial avec buttage permettant de faire tourner rapidement et sans approcher de la pile l'analyseur de 90 degrés; en second lieu, les mesures se terminent par deux valeurs égales des déviations galvanométriques: c'est un avantage qu'apprécieront ceux qui ont eu occasion de se servir de galvanomètres très-sensibles.

L'azimut des bissectrices des axes de l'ellipse étant ainsi déterminé, on en tire l'azimut ω des axes eux-mêmes en ajoutant ou retranchant 45 degrés.

Il est bon de faire plusieurs mesures avec différents azimuts de la vibration incidente, et d'avoir soin, on en verra tout à l'heure la raison, de disposer de cet azimut

de façon que l'angle ω soit toujours moindre qu'une vingtaine de degrés.

Cela posé, soient

$$x = \cos a \cos 2\pi \frac{t}{\tau},$$

$$y = \sin a \cos 2\pi \frac{t}{\tau}$$

les composantes de la vibration incidente.

On observera après la réflexion, d'après ce qui a été dit plus haut,

$$x = \mathrm{J} \cos a \cos 2\pi \left(\frac{t}{\mathrm{T}} - \frac{1}{2} - \frac{d}{\lambda}\right),$$

$$y = \mathrm{J} \sin a \cos 2\pi \left(\frac{t}{\mathrm{T}} - \frac{d'}{\lambda}\right),$$

que l'on peut écrire, par un simple changement de l'origine des temps,

$$x = \mathrm{J} \cos a \cos 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}},$$

$$y = \mathrm{J} \sin a \cos 2\pi \left(\frac{t}{\mathrm{T}} + \frac{1}{2} - \frac{d - d'}{\lambda}\right),$$

et en posant

$$2\pi\left(\frac{1}{2} - \frac{d - d'}{\lambda}\right) = \delta \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{I} \cos a}{\mathrm{J} \sin a} = \cot \alpha,$$

$$x = \cos \alpha \cos 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}},$$

$$y = \sin \alpha \cos\left(2\pi \frac{t}{\mathrm{T}} + \delta\right).$$

Ce sont les formules d'où part M. Jamin (¹) et que je reproduis pour n'avoir pas à répéter ses calculs.

Il résulte de la nature même de la fonction cosinus, qui définit le mouvement lumineux, que la quantité δ ne peut

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XIX, p. 322.

être connue qu'à un multiple près de 2π. Nous devons donc la considérer comme comprise entre zéro et 2π.

L'équation de l'ellipse, trajectoire du mouvement dont x et y sont les composantes, est

$$\frac{x^2}{\cos^2\alpha} + \frac{y^2}{\sin^2\alpha} - \frac{2xy}{\sin\alpha\cos\alpha}\cos\delta = \sin^2\delta,$$

et l'inspection de cette équation, où δ n'entre que par son cosinus et le carré de son sinus, nous montre que toute étude de ce mouvement, basée uniquement sur les propriétés de l'ellipse, sera impuissante à indiquer si δ est compris entre zéro et π ou entre π et 2π.

Voyons quelles seront les conséquences de cette ambiguïté pour ce qui concerne le nombre $\frac{d-d'}{\lambda}$ que nous cherchons à déterminer.

Il est évidemment nul à l'incidence normale et l'on a par suite, pour ce cas, $\delta = \pi$. Si donc $\frac{d-d'}{\lambda}$ se développe en valeurs positives, δ va de π à zéro ; s'il se développe, avec l'incidence, en valeurs négatives, δ va de π à 2π.

Ainsi les procédés simplement basés sur les propriétés de la lumière elliptique ne sauraient indiquer laquelle des deux composantes est en avance sur l'autre. Telle était la méthode du quart d'onde de M. de Senarmont, qui dit lui-même que, pour combler cette lacune, il faut avoir recours à un autre mode d'expériences ([1]).

Le même doute sur le signe de $\frac{d-d'}{\lambda}$ existe dans le procédé que j'ai employé et pour les mêmes raisons. Je n'ai pas cherché à le lever, et voici pourquoi : la méthode du compensateur de M. Jamin ne présente pas cette lacune, et

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 360.

elle établit nettement que, pour les métaux, le nombre $\frac{d-d'}{\lambda}$ est positif, quelle que soit la lumière; or j'ai constaté, à mesure que je m'éloignais du spectre lumineux dans les radiations calorifiques, une telle continuité dans l'ensemble des phénomènes, que je ne crois pas que l'accroissement de certitude sur ce signe, qui résulterait d'expériences directement faites dans ce but, compenserait les difficultés que ces expériences paraissent présenter.

La quantité δ, considérée ainsi comme comprise entre zéro et π, se trouve alors déterminée sans ambiguïté, par la formule

$$\cos\delta = \frac{\tang 2\omega}{\tang 2\alpha},$$

dans laquelle ω désigne l'azimut de l'un des axes de l'ellipse et α l'angle défini plus haut.

La grande influence que produirait une erreur faite dans la détermination de ω, si cet angle était dans les environs de 45 degrés, explique pourquoi il est bon de disposer toujours de la polarisation incidente pour faire tomber ω de façon que $\tang 2\omega$ ne s'éloigne pas trop de l'unité en valeur absolue.

L'exemple suivant, tiré de mon livre d'expériences, et que je ferai suivre des calculs qui s'y rapportent, fera du reste bien comprendre la méthode, en même temps qu'il donnera une idée du degré de confiance qu'on peut accorder aux résultats.

Il se rapporte au miroir de verre platiné, sous l'incidence de 70 degrés, la pile recevant les radiations de longueur d'onde λ_2.

1° *Détermination de* $\frac{I}{J}$.

Azimut de la vibration incidente.	Azimut de l'analyseur.	Déviations galvanométriques.
45°	0°	2,2°
	90	8,2
30	0	3,3
	90	3,8

2° *Détermination de* δ.

Vibration incidente à 45°.		Vibration incidente à 55°.	
Analyseur.	Déviations galvanométriques.	Analyseur.	Déviations galvanométriques.
0°	2,2°	0°	1,4°
90	8,3	90	11
68	4,8	60	6
68 ± 90	5,8	60 ± 90	6,3
69	5,2	61	6,2
69 ± 90	5,2	61 ± 90	6,2
70	5,4	62	6,4
70 ± 90	5,1	62 ± 90	6
Valeurs aux axes.		Valeurs aux axes.	
24°	0,7°	16°	0,4°
24 ± 90	9,7	16 ± 90	12

Calcul de $\frac{I}{J}$. — J'ai pour cela deux expériences : la première, où la vibration incidente est à 45 degrés, donnerait immédiatement $\frac{I}{J} = \sqrt{\frac{2,2}{8,2}} = 0,52$. La seconde, dont le résultat est plus digne de confiance, à cause de la presque identité des deux déviations, donne

$$\frac{I}{J} = \tang 30^\circ \sqrt{\frac{3,3}{3,8}} = 0,54.$$

Calcul de δ. — On a là aussi deux séries d'expériences : dans la première, où la vibration incidente est à 45 degrés, on trouve le petit axe de l'ellipse à 24 degrés; l'angle ω est ainsi égal à 24 degrés, d'où $2\omega = 48^\circ$; on a du reste $\cot\alpha = \frac{I}{J}$; on en déduit $\alpha = 61^\circ 43'$, d'où $2\alpha = 123^\circ 26'$. La formule qui donne δ est $\cos\delta = \frac{\tang 2\omega}{\tang 2\alpha}$, dont le numérateur est positif et le dénominateur négatif; comme d'ailleurs l'arc δ est compris entre zéro et π, il suit que son extrémité tombe dans le deuxième quadrant, et j'ai par suite, en ne prenant que des angles compris dans les Tables de logarithmes,

$$\cos(\pi - \delta) = \frac{\tang 48^\circ}{\tang(180 - 123^\circ 26')},$$

d'où $(\pi - \delta)$ en degrés $= 42^\circ 48'$.

Dans la seconde série, la vibration incidente est à 55 degrés, d'où $\cot\alpha = \frac{I}{J}\cot 55^\circ$; on trouve $\alpha = 69^\circ 21' \frac{1}{2}$, d'où $2\alpha = 138^\circ 43'$. On a d'ailleurs $\omega = 16^\circ$, d'où $2\omega = 32^\circ$. En opérant comme plus haut, il vient pour $\pi - \delta$ en degrés la valeur $44^\circ 23'$.

Détermination de $\frac{d - d'}{\lambda}$. — Nous avons posé

$$2\pi\left(\frac{1}{2} - \frac{d - d'}{\lambda}\right) = \delta,$$

relation dans laquelle δ est exprimé en unités de rayons. Nous en tirons $\frac{d - d'}{\lambda} = \frac{1}{2} - \frac{\delta}{2\pi}$, et, si nous désignons par δ_1 la valeur de δ en degrés, on a

$$\delta = \frac{2\pi\delta_1}{360},$$

d'où

$$\frac{d - d'}{\lambda} = \frac{1}{2} - \frac{\delta_1}{360},$$

et par suite les deux séries d'expériences que nous venons de calculer nous fournissent : la première

$$\frac{d-d'}{\lambda} = \frac{42^\circ 48'}{360} = 0,119,$$

et la seconde

$$\frac{44^\circ 23'}{360} = 0,123;$$

j'adopte 0,12.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer avec quelle netteté se détermine l'azimut des bissectrices des axes de l'ellipse ; elle est d'ailleurs confirmée par la concordance des résultats.

On peut aussi noter la constance de la source qui est indiquée par l'invariabilité presque complète de la somme des deux nombres mesurant les intensités dans deux azimuts rectangulaires.

Résultats obtenus.

J'ai opéré jusqu'à présent sur trois miroirs : d'acier, de métal des miroirs et de verre platiné.

Les tableaux suivants résument les résultats que j'ai obtenus :

Acier.

Incidences.	Différences de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$.	Rapport $\frac{I}{J}$.
	Longueur d'onde λ_1.	
45°	insensible	0,86
50	0,02	0,84
55	0,03	0,82
60	0,05	0,80
65	0,09	0,76
70	0,15	0,70
75	0,19	0,62
79	0,25	0,53
80	0,26	0,55
82	0,31	0,5

Incidences.	Différences de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$.	Rapport $\frac{I}{J}$.
	Longueur d'onde λ_2.	
50°	»	0,88
55	0,01	0,85
60	0,03	0,78
65	0,06	0,75
70	0,10	0,64
75	0,15	0,62
80	0,20	0,55
81	0,22	0,51
82	0,25	0,51
83	0,29	0,55
	Longueur d'onde λ_3.	
50°	»	0,90
60	0,01	0,80
75	0,12	0,60
80	0,18	0,55
82	0,22	0,51
83 ½	0,25	0,49

Métal des miroirs.

Incidences.	Différences de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$.	Rapport $\frac{I}{J}$.
	Longueur d'onde λ_1.	
60°	0,08	0,88
65	0,11	0,80
70	0,15	0,70
75	0,20	0,61
80	0,30	0,65
	Longueur d'onde λ_2.	
65	0,06	0,84
70	0,10	0,78
75	0,16	0,70
80	0,26	0,62

Verre platiné.

Incidences.	Différences de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$.	Rapport $\frac{I}{J}$.
	Longueur d'onde λ_1.	
65	0,07	0,72
70	0,12	0,54
75	0,19	0,48
80	0,27	0,46

Si l'on examine chacun des tableaux précédents, on y voit d'abord se reproduire les résultats généraux que j'ai rappelés plus haut, relatifs à la lumière, à savoir :

1° Les différences de phases partant de zéro s'élèvent progressivement à mesure que s'accroît l'angle d'incidence;

2° La valeur de $\frac{I}{J}$, partant de 1 à l'incidence normale, va en diminuant, passe par un minimum, puis tend de nouveau vers l'unité;

3° La valeur minimum du rapport $\frac{I}{J}$ correspond toujours à l'incidence pour laquelle la différence de marche est $\frac{\lambda}{4}$, c'est-à-dire $\frac{d-d'}{\lambda}=0,25$.

Si, maintenant, pour un même miroir, on compare les séries de différences de phases correspondant aux diverses longueurs d'onde, il s'en dégage un enseignement qui a peut-être quelque importance.

Je vais mettre en regard, dans le tableau suivant, pour l'acier, les valeurs successives des différences de phases relatives à la longueur d'onde du thallium ($0^{mm},000534$), du sodium ($0^{mm},0005888$) (1), et celles qui correspondent

(1) Les résultats relatifs au sodium résultent d'expériences nombreuses et concordantes faites journellement par les élèves du laboratoire au

aux longueurs d'onde plus grandes encore λ_1, λ_2, λ_3, dont on a vu plus haut les valeurs approchées :

Incidences.	Thallium 0,000534.	Sodium 0,000588.	λ_1 0,0010.	λ_2 0,0014.	λ_3 0,0018.
40°	0,040	0,030	0	0	0
45	0,060	0,045	0	0	0
50	0,080	0,065	0,02	0	0
55	0,100	0,085	0,03	0,01	0
60	0,115	0,105	0,05	0,03	0,01
65	0,155	0,145	0,09	0,06	»
70	0,200	0,185	0,15	0,10	»
75	0,250	0,240	0,19	0,15	0,12
76	»	0,250	»	»	»
79	»	»	0,25	»	»
80	0,320	0,310	0,26	0,20	0,18
82	»	»	0,31	0,25	0,22
83½	»	»	»	»	0,25

Ce tableau dessine nettement la marche du phénomène, au moins en ce qui concerne l'acier. Ainsi la différence de phase $\frac{d-d'}{\lambda}$ est, à une incidence de 40 degrés, 0,040 pour la lumière du thallium, 0,030 seulement pour le sodium, et insensible pour les radiations obscures. A 50 degrés, tandis qu'on a déjà 0,080 pour le vert, 0,065 pour le jaune, on commence à avoir 0,02 pour λ_1 et rien encore pour les deux autres. La différence de phase ne commence à être appréciable qu'à 55 degrés pour λ_2, à 60 degrés

moyen de l'appareil et du compensateur de M. Jamin, construit par M. Duboscq. Ceux qui se rapportent au thallium ont été déterminés avec soin par l'un d'eux, M. Curie, aujourd'hui préparateur. La source lumineuse était un brûleur Laurent, dans la capsule duquel on plaçait des grains d'alun de thallium. Une cuve remplie d'une dissolution de chlorure de cuivre arrêtait la raie jaunâtre du thallium et surtout les raies du sodium qu'on trouve toujours en spectroscopie. On peut, du reste, rapprocher ces résultats des tableaux de M. Jamin.

pour λ_3. Aussi, tout en se tenant inférieures, les différences de phases relatives aux plus grandes longueurs d'onde croissent-elles avec l'incidence d'une façon d'autant plus rapide que ces longueurs d'onde sont plus grandes.

Si l'on considère en particulier le point où la différence de phase est 0,25, ou, autrement dit, où la différence de marche est $\frac{\lambda}{4}$, incidence de polarisation rétablie après deux réflexions, comme le désigne M. Jamin, on le trouve à 75 degrés pour le vert, à 76 degrés pour le jaune, à 79 degrés pour λ_1, 82 degrés pour λ_2, $83\frac{1}{2}$ degrés pour λ_3.

Des faits analogues se constatent dans les deux autres miroirs que j'ai étudiés.

Ainsi, pour ces corps, la courbe représentative des différences de phases reste d'autant plus longtemps confondue avec l'axe des incidences que la longueur d'onde est plus grande; par suite, l'intervalle est d'autant plus long pendant lequel la réflexion produira simplement une rotation du plan de polarisation incidente, tandis que d'autant plus court se trouve celui dans lequel la lumière ou la chaleur réfléchie sera polarisée elliptiquement.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE (3e Mémoire);

PAR M. A. ROSENSTIEHL.

La pseudopurpurine.

Mes dernières recherches sur les matières colorantes de la garance ont eu pour résultat, non de modifier les conclusions générales de mes Mémoires précédents, mais les idées reçues sur la constitution de la pseudopurpurine et sur la relation qui existe entre elle et les autres matières

colorantes de la garance qui en dérivent. Il m'a donc paru utile de résumer les faits actuellement connus, afin de bien fixer l'état de nos connaissances sur les principes immédiats colorants de cette intéressante rubiacée.

La pseudopurpurine est celle des matières colorantes rouges de la garance qui a été découverte la dernière, quoiqu'elle soit en réalité la plus abondante.

Il faut attribuer cette circonstance à sa grande instabilité ; les nombreux observateurs qui ont fait de la garance l'objet de leurs recherches ont tous employé des moyens trop énergiques pour opérer l'extraction des principes colorants : ils ont détruit la matière primordiale et n'en ont recueilli que les débris. Il était réservé à M. E. Kopp de donner à l'industrie un extrait qui, étant fait à froid et avec un végétal n'ayant subi aucune opération chimique préalable, représentât à peu de chose près la matière colorante telle qu'elle est contenue dans la garance.

C'est en prenant pour point de départ ce produit, connu sous le nom de *purpurine commerciale*, que MM. Schützenberger et Schiffert ont découvert la pseudopurpurine (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 70, 1864). Ce produit en constitue la plus grande partie.

L'analyse élémentaire a donné comme moyenne de six combustions concordantes des chiffres que MM. Schützenberger et Schiffert ont traduit par la formule

$$C^{20}H^{12}O^{9},$$

d'après laquelle sa molécule aurait contenu 2 atomes d'oxygène de plus que la purpurine et 3 de plus que l'alizarine. Cette relation simple semblait confirmée par le fait observé par les auteurs, que la pseudopurpurine se transforme en purpurine par la sublimation ou par l'action de l'alcool à + 200 degrés C.

MM. Graebe et Lieberman, après avoir fixé la consti-

tution de l'alizarine, ont proposé pour la pseudopurpurine la formule $C^{14}H^8O^6$, d'après laquelle elle aurait été une tétraoxyanthraquinone. Ces auteurs ont fait remarquer, du reste, que les analyses de MM. Schützenberger et Schiffert s'accordaient aussi bien avec $C^{20}H^{12}O^9$ qu'avec la formule qu'ils proposaient.

On a en effet :

	$C^{20}H^{12}O^9$.	$C^{14}H^8O^6$.	Trouvé.
C........	60,60	61,76	61
H........	3,03	2,94	3

Cette constitution a été généralement admise, car elle établit entre les matières colorantes de la garance un lien fort naturel, ainsi que cela ressort de la comparaison des formules :

Alizarine et purpuroxanthine....	$C^{14}H^8O^4$
Purpurine....................	$C^{14}H^8O^5$
Pseudopurpurine.............	$C^{14}H^8O^6$

Plus tard, j'ai démontré que la pseudopurpurine est une matière très-instable (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p. 680 ; 1874). Sa conversion en purpurine se fait plus facilement qu'on ne l'avait cru jusqu'alors. J'ai fait voir qu'il n'est pas nécessaire de la faire chauffer à + 200 degrés avec l'alcool, mais que la seule ébullition à la pression ordinaire est suffisante.

D'après les idées qui étaient admises, j'ai envisagé cette transformation comme une réduction, dans laquelle l'alcool lui-même avait pu intervenir comme désoxydant. Mais, ayant poussé plus loin mes expériences, je vis qu'une solution aqueuse d'alun et même l'eau pure étaient aussi aptes que l'alcool bouillant à opérer cette transformation. Le dissolvant ne pouvait plus dès lors être considéré comme intervenant chimiquement, et je dus admettre que cette réduction, si réduction il y avait, devait avoir eu

lieu au détriment d'une partie de la substance même de la pseudopurpurine.

Divers produits secondaires, acides et cristallisables qui se forment simultanément et en petite quantité, me paraissaient justifier cette interprétation.

Toutefois, même expliqué de cette façon, le phénomène n'en restait pas moins remarquable, presque sans analogue. La pseudopurpurine apparaissait comme un oxydant énergique, capable de brûler une partie de sa propre substance, à une température peu élevée. Elle rappelait par là, jusqu'à un certain point, l'eau oxygénée, dont elle paraissait partager le mode de décomposition et même l'instabilité.

Mais, si les rapports entre la purpurine et la pseudopurpurine avaient été en réalité tels qu'on les admettait, on aurait dû pouvoir passer de la première à la seconde par une oxydation ménagée : c'est ce que j'ai tenté de faire ([1]). Tenant compte de l'instabilité de la pseudopurpurine à une température voisine de 100 degrés, j'ai opéré au-dessous de ce degré et dans divers milieux. J'ai employé comme tels l'eau et les dissolutions alcalines, l'acide acétique cristallisable, l'acide sulfurique ; comme oxydants, l'eau oxygénée, divers peroxydes, les acides manganique et chromique, l'oxygène du pôle positif de la pile. En opérant méthodiquement avec ces divers réactifs, j'ai constaté qu'aucun d'entre eux n'était apte à transformer la purpurine en pseudopurpurine.

Voyant alors que l'oxydation simple ne conduisait pas au but, j'ai choisi une méthode détournée.

J'ai essayé de substituer le groupe (OH) au groupe SO^3H d'un dérivé sulfurique de la purpurine. Ce dérivé n'avait pas encore été préparé. L'acide sulfurique ne se prêtant

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 559 et 1092.

pas à cette substitution, j'ai opéré avec l'anhydride : les vapeurs de ce corps furent condensées sur de la purpurine pure et sèche ; celle-ci se dissout dans l'anhydride fondu, sans s'altérer ; une goutte de cette dissolution, projetée dans l'eau, produit un précipité de purpurine : on a dû chauffer le mélange pendant trente minutes environ au point d'ébullition de l'anhydride, pour obtenir un produit entièrement soluble dans l'eau à froid, avec une couleur orangée intense.

Ce dérivé sulfurique n'a été ni isolé ni analysé ; voici cependant ses caractères :

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau avec une riche couleur violette, les sels de chaux et de baryte sont insolubles. Il déplace aisément l'acide carbonique des carbonates, ce qui oblige, quand on veut éloigner l'acide sulfurique libre du produit brut, en saturant par le carbonate de baryte, d'opérer avec précaution, sans quoi toute la matière colorante passe dans le résidu insoluble. Il teint les mordants d'alumine (sur coton) en violet rouge, comme l'alizarine et la pseudopurpurine, mais d'une couleur plus vive ; les mordants de fer se colorent en violet plus bleu que celui de l'alizarine : ces couleurs résistent à l'eau de savon bouillante, mieux que ne le font celles de la pseudopurpurine, moins bien que celles de l'alizarine.

Pour obtenir ces teintures avec un produit aussi acide, il faut neutraliser partiellement l'acide sulfoconjugué par un carbonate ou un acétate alcalin et opérer à une température peu élevée, autrement les oxydes d'aluminium et de fer sont dissous sur place et enlevés du tissu par la matière colorante.

Chauffée avec la soude ou la baryte caustiques, la matière s'altère ; il se forme des sulfites et une matière colorante qui teint comme la purpurine. Cette transformation ne se fait qu'à une température supérieure à celle qui détruit la pseudopurpurine, de sorte que, au point de vue de

la synthèse de celle-ci, l'expérience a été négative; mais elle a montré que l'introduction de SO^3H dans la molécule de la purpurine produit un corps qui ressemble plus qu'aucun autre à la pseudopurpurine : ce qui est un indice et dénote une analogie de constitution. Conduit ainsi à douter de la valeur des idées admises, je n'ai pas tardé à observer une réaction de nature à me mettre sur la voie.

Ayant chauffé la pseudopurpurine sèche, dans un ballon muni d'un tube de dégagement, afin de la convertir en purpurine par l'action de la chaleur seule, j'ai constaté un dégagement régulier d'acide carbonique à 180 degrés C. Il est resté dans le ballon de la purpurine pure.

Un fait analogue venait du reste d'être signalé par MM. Schunck et Rœmer; une matière colorante jaune, qu'ils venaient de séparer de la purpurine commerciale et qu'ils représentent par la formule $C^{15}H^8O^6$, se dédouble, au moment de sa fusion, en $CO^2 + C^{14}H^8O^4$; ce dernier corps est la purpuroxanthine de M. Schützenberger (*Berichte der chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 172).

Dans une première expérience, j'ai déterminé par différence la quantité d'acide carbonique dégagée par la pseudopurpurine séchée dans le vide à 100 degrés C. J'ai trouvé 14,4 pour 100; le calcul demande 14,6 si l'on représente la réaction par

$$C^{15}H^8O^7 = CO^2 + C^{14}H^8O^5.$$

Mais la formule $C^{15}H^8O^7$, qui seule aurait pu rendre compte de ce dédoublement, ne s'accorde pas avec les analyses faites par MM. Schützenberger et Schiffert, ainsi que cela ressort de la comparaison des chiffres suivants :

	$C^{15}H^8O^7$ (calcul).	Moyenne de six analyses concordantes (¹).
C.	60	61
H.	2,66	3

(¹) SCHUTZENBERGER, *Matières colorantes*, t. II, p. 130.

La différence de 1 pour 100 sur la richesse en carbone me semblait devoir être due à la présence de purpurine dans le produit analysé.

La purpurine contient en effet :

C...........	65,62
H...........	3,12

Cela était d'autant plus probable que la séparation de ces deux corps, par l'analyse immédiate, ne s'effectue qu'avec la plus grande difficulté. On sait que MM. Schützenberger et Schiffert ont employé dans ce but l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que la purpurine. Mais, en réalité, quelque nombreux que soient les traitements alcooliques, l'alcool se colore toujours et l'on n'arrive jamais à un épuisement complet. Le résidu, formé par la pseudopurpurine, est alors recristallisé dans la benzine; mais cette opération n'est pas de nature à éliminer la purpurine restante : son effet principal consiste à séparer la pseudopurpurine des produits insolubles qui l'accompagnent. Mon but devait être dès lors de démontrer la présence de la purpurine dans le produit préparé d'après les indications de MM. Schützenberger et Schiffert, et ensuite de rechercher une méthode qui permît de préparer la pseudopurpurine à l'état de pureté et de l'analyser.

La recherche de la purpurine dans ce produit est une opération délicate, à cause de l'instabilité de la pseudopurpurine; car, dès qu'on lui fait subir le contact d'un liquide chaud ou seulement tiède, on ne peut plus affirmer que la purpurine que l'on en retire ainsi y ait été préexistante; elle peut être le résultat d'une altération. Pour décider la question, je me suis servi de l'essai de teinture. J'ai démontré (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1257) que la pseudopurpurine teint les mordants seulement dans l'eau distillée. En présence de 1 équivalent de carbonate de calcium dissous dans l'eau, elle se précipite totalement, tandis que dans les mêmes

conditions la purpurine atteint en teinture son rendement maximum. Cette différence de propriétés a été utilisée pour précipiter partiellement la pseudopurpurine des bains de teinture. Par une série d'essais méthodiques faits à basse température, j'ai obtenu des couleurs permettant de conclure à la présence de purpurine dans le produit. Ce point établi, restait à trouver une méthode de séparation. M. Schützenberger a utilisé l'insolubilité de la pseudopurpurine dans l'alcool bouillant.

J'ai démontré dans le temps que dans ces conditions il y a toujours transformation partielle en purpurine, et que, si l'on prolonge suffisamment l'action de l'alcool bouillant, la transformation de la pseudopurpurine est totale.

Pour éviter cette décomposition, j'ai traité de la pseudopurpurine très-divisée, par l'alcool absolu à 50 degrés C., en renouvelant le liquide dès qu'il s'était coloré; l'essai de teinture permettait de constater que la partie dissoute était bien de la purpurine; en continuant ces traitements, j'ai dû reconnaître que l'alcool se colorait toujours, et qu'il arriverait un moment où tout mon produit serait transformé en purpurine.

J'ai analysé la portion non dissoute dans l'alcool tiède, après que la moitié du produit environ eut été enlevée par le dissolvant, et voici le résultat de cette combustion :

	I.	II.	Calcul.	Analyse de MM. Schützenberger et Schiffert.
C......	60,4	60,5	60,00	61
H......	2,79	2,85	2,66	3

Il montre que la portion insoluble présente une composition qui se rapproche plus de celle demandée par la formule $C^{15}H^{8}O^{7}$, que les chiffres obtenus par MM. Schützenberger et Schiffert, et sur lesquels on s'était appuyé pour établir la formule $C^{14}H^{8}O^{6}$. Mais le résultat n'est pas encore satisfaisant: les proportions de carbone et d'hy-

drogène dénotent la présence de purpurine dans le produit, résultat confirmé par les essais de teinture.

J'ai opéré alors sur une nouvelle portion de pseudopurpurine, que j'ai dissoute dans de l'eau chargée de carbonate de soude, en opérant à froid et rapidement. La dissolution limpide a été saturée par un acide et le précipité de pseudopurpurine très-divisé mis en suspension à froid dans un grand volume d'alcool, qui s'est coloré en brun, par la dissolution de purpurine hydratée. En renouvelant l'alcool 4 ou 5 fois, il arrive un moment où il se colore en rouge faible, et l'essai de teinture montre que ce qui est en dissolution n'est plus de la purpurine, mais de la pseudopurpurine pure. Pour 100 grammes de matière première, on a employé environ 20 litres d'alcool.

Le produit, séché à 100 degrés dans le vide, a donné à la combustion les nombres suivants :

I. $0^{gr},8125$ de matière ont donné :

Cendres... 0,0045, CO^2... 1,7885, H^2O... 0,2055.

II. $0^{gr},5375$ de matière ont donné :

Cendres... 0,003, CO^2... 1,179, H^2O... 0,135.

D'après ces données, on calcule la composition suivante :

	I.	II.	$C^{15}H^8O^7$.
C.......	60,35	60,15	60,00
H.......	2,82	2,80	2,66

Ces résultats, eu égard à la difficulté que présente la purification de ce corps, ne s'éloignent pas assez de la formule $C^{15}H^8O^7$ pour que cette dernière ne soit pas admissible; elle est confirmée d'ailleurs par le dédoublement que j'ai observé.

Pour démontrer que ce dernier est net et se fait bien réellement d'après l'équation

$$C^{15}H^8O^7 = CO^2 + C^{14}H^8O^5,$$

j'ai fait une nouvelle combustion, divisée en deux phases, la première ayant pour but de doser directement l'acide carbonique résultant du dédoublement, la seconde d'établir la composition centésimale du résidu. A cet effet, la portion du tube à combustion, contenant la matière (placée dans une nacelle), a été chauffée au bain d'air à 180 degrés C. pendant deux heures, dans un courant d'air pur, traversant très-lentement l'appareil. Celui-ci était d'ailleurs disposé comme pour une analyse élémentaire.

Quand le dégagement d'acide carbonique eut cessé, les appareils à brûler ont été pesés, puis remis en place ; après avoir engagé alors le tube dans le fourneau à combustion, on a achevé l'analyse en brûlant le résidu dans un courant d'oxygène. Les résultats de l'expérience sont les suivants :

Matière $0^{gr},6445$, dont à déduire, pour cendres, 0,0035.

	gr
Acide carbonique dans la première phase........	0,095
Acide carbonique dans la seconde phase.........	1,293
Eau dans la première phase..................	0,006
Eau dans la seconde phase.....................	0,153

D'après ces chiffres, la quantité d'acide carbonique formée est de 14,9 : le calcul demande 14,6.

La composition du résidu serait la suivante :

		Calcul pour $C^{14}H^8O^6$.
C............	65,31	65,62
H............	3,16	3,12

Les expériences sont donc parfaitement d'accord avec la formule $C^{15}H^8O^7$, d'après laquelle la pseudopurpurine serait un acide, tel que l'acide salicylique, que la chaleur dédouble en acide carbonique et en phénol, ou l'acide anthranylique, qui à la température de sa fusion se scinde très-nettement en acide carbonique et en aniline.

Elle contiendrait

$$C^{12}H^4(C^2O^2)(HO)^3(COHO).$$

Sa nature d'acide est confirmée par la manière dont elle se comporte vis-à-vis des bases, manière qui la distingue de toutes les autres matières colorantes de la garance.

Elle ne peut plus être considérée comme dérivant de l'anthracène lui-même, mais bien d'un composé méthylé de cet hydrocarbure.

Propriétés de la pseudopurpurine.

A l'état cristallisé, elle se présente sous forme de paillettes d'un assez beau rouge. A l'état de siccité, elle peut être chauffée à 160 degrés sans se décomposer; mais, à partir de cette température, elle commence à se dédoubler, et à 180 degrés le dégagement de gaz carbonique est régulier.

Le chloroforme et la benzine la dissolvent à l'ébullition, en petite quantité, sans l'altérer. Elle cristallise en se séparant de ces milieux.

L'eau et l'alcool la dissolvent à peine à froid, sans l'altérer; en présence de l'eau, elle peut être chauffée jusque vers 100 degrés pendant le temps nécessaire à la teinture; le dédoublement se fait, il est vrai, d'une manière constante, mais sur une si petite échelle, que l'ensemble de la nuance obtenue en teinture n'en est pas sensiblement modifié. En solution alcoolique, la décomposition est plus rapide; la couleur rouge de cette solution vire à l'orangé par une légère élévation de température, et l'on constate facilement que ce qui est alors en dissolution n'est plus que de la purpurine. Elle se dissout à froid dans les lessives alcalines caustiques; dans ce milieu elle se transforme rapidement en purpurine hydratée.

Les carbonates alcalins, en dissolution dans l'eau, la dissolvent en se colorant en rouge et sans l'altérer aussitôt; l'alcool en précipite un sel que l'eau décompose facilement en pseudopurpurine qui devient libre, et en un sel plus alcalin.

Cette propriété m'a permis de préparer la pseudopurpurine bien cristallisée; on abandonne la dissolution alcaline additionnée d'alcool, à l'air, dans des vases couverts. Bientôt la matière colorante se dépose sous forme de lamelles brillantes d'un rouge foncé. On la débarrasse du liquide mère par un lavage prolongé à l'eau froide.

Elle se dissout à froid dans une solution aqueuse de bicarbonate de soude, avec une couleur d'un rouge orangé. Les carbonates alcalino-terreux sont décomposés par elle; l'acide carbonique est déplacé, et il se forme des sels insolubles que cet acide dissous dans l'eau ne décompose plus: cette propriété, qui atteste sa nature d'acide, la distingue des autres matières colorantes de la garance. Il en résulte qu'elle ne teint pas les mordants d'alumine et de fer en présence d'eau calcaire; elle ne les teint que dans l'eau distillée (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1257). Les nuances obtenues sont caractéristiques. Les mordants d'alumine se colorent en violet rouge et en rose violacé, ressemblant aux couleurs de l'alizarine pure: elles sont seulement plus vives; les mordants de fer se colorent en un gris violacé que j'estime être le cinquième violet bleu, $\frac{3}{10}$ ou $\frac{4}{10}$ de rabat. Cette couleur est si différente du violet de l'alizarine, que la confusion n'est pas possible; du reste, toutes les couleurs obtenues à l'aide de la pseudopurpurine se distinguent par leur peu de stabilité; les passages en bains de savon, loin de les aviver, les dégradent rapidement.

La facilité avec laquelle elle est précipitée par les sels calcaires, ainsi que son instabilité, fait que son rôle en teinture est nul.

Elle se dissout partiellement dans l'eau d'alun: cette solution est rose et fluorescente comme celle de la purpurine; si l'on élève la température au delà de 50 à 60 degrés, la transformation en purpurine s'effectue peu à peu. Les alcalis précipitent de cette solution alunée une laque rose,

employée en peinture à l'huile et en impression sur tissus.

L'usage de cette laque doit être fort ancien. Robiquet et Colin en parlent dans leur Mémoire sur la garance, lu à l'Académie, le 6 novembre 1826 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIV, p. 225). Ils citent un procédé de préparation de M. Mérimée, qui est encore à peu de chose près celui suivi aujourd'hui dans les fabriques d'indiennes: la garance lavée à l'eau alcaline est mise en digestion avec une dissolution d'alun tiède, qu'on additionne ensuite d'alcalis, qui précipitent la matière colorante mélangée de plus ou de moins d'alumine en excès.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, la pseudopurpurine ne se dissout pas totalement dans l'eau d'alun ; une portion forme une combinaison aluminique insoluble, difficilement attaquée par les acides étendus, mais que l'acide sulfurique concentré dissout en régénérant la pseudopurpurine, si l'on a eu soin de ne pas élever la température.

L'eau d'alun peut servir à extraire la pseudopurpurine directement de la garance, d'après ce qui précède, mais le procédé ne permet pas de l'en extraire en totalité, à cause de la formation de cette combinaison insoluble, et il ne la donne pas à l'état de pureté, parce qu'il y a toujours transformation partielle en purpurine, pendant les manipulations.

J'ai étudié avec une attention particulière les produits de l'action de l'eau bouillante sur la pseudopurpurine ; je rappelle que, quand on opère par voie sèche, l'acide carbonique et la purpurine sont les produits uniques du dédoublement; mais, en présence de l'eau, le phénomène se complique.

Outre qu'une partie de la purpurine s'hydrate pour former ce que M. Schützenberger appelle *matière orange* ou *purpurine hydratée,* une petite quantité de pseudopurpurine échappe au dédoublement et paraît subir une

réduction particulière. Il se forme environ 1 pour 100 d'une matière colorante jaune ([1]), que je décrirai dans un autre Mémoire et dont la composition, d'après les analyses effectuées par MM. Schunck et Rœmer ([2]), serait $C^{15}H^{8}O^{6}$; elle diffère de la pseudopurpurine, d'après cela, par un atome d'oxygène en moins.

Jusqu'à présent il me manque toutes les données pour expliquer cette réduction, qui reste un phénomène tout aussi singulier que l'était la formation de purpurine aux dépens de la pseudopurpurine, avant les présentes recherches.

J'ai donc dû examiner la question de savoir si cette matière colorante jaune ne préexistait pas dans la pseudopurpurine elle-même; car jusque-là je n'avais opéré que sur le produit préparé d'après les indications de MM. Schützenberger et Schiffert; celui-ci, retenant encore avec opiniâtreté une certaine quantité de purpurine, pouvait aussi avoir retenu de la matière colorante jaune.

Pour lever mes doutes à cet égard, j'ai fait avec soin une expérience comparative, dans laquelle j'ai employé 40 grammes de pseudopurpurine préparée par le procédé de MM. Schützenberger et Schiffert, et 10 grammes du produit pur de l'opération même dont l'analyse m'avait conduit à la formule $C^{15}H^{8}O^{7}$.

Aucun de ces deux produits n'abandonnait aux dissolvants la moindre quantité de matière colorante jaune; mais, quand on les eut fait bouillir avec de l'eau pendant trois heures et que la décomposition eut été achevée, on trouva la matière colorante jaune dans les deux cas et en quantité proportionnelle. Les 40 grammes en ont donné $0^{gr},4$ et les 10 grammes $0^{gr},1$.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 827, et t. LXXXIV, p. 559.

([2]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 172.

Ce n'est pas ici le lieu de détailler ces expériences. Je ne les cite que pour appuyer sur ce point, que la matière colorante jaune se trouve toujours parmi les produits de la destruction de la pseudopurpurine même la plus pure, tandis qu'on ne la trouve pas dans la pseudopurpurine avant sa destruction.

On serait donc autorisé à conclure qu'elle est réellement un produit de cette destruction même.

Mais il manque encore une preuve à l'appui qui permette de contrôler cette conclusion; c'est un procédé permettant de transformer régulièrement la pseudopurpurine en ce dérivé jaune.

Cette partie de mon programme n'est pas encore achevée. Néanmoins les essais de réduction qui vont suivre présentent de l'intérêt à un autre point de vue.

Quand on attaque par l'amalgame de sodium une dissolution de pseudopurpurine dans une solution aqueuse de bicarbonate de soude, la coloration rouge orangé de la liqueur fait place à un jaune brun; le contact de l'air ramène la coloration primitive, et les acides séparent du liquide un précipité qui n'est autre que la pseudopurpurine non altérée. Il s'est donc formé, sous l'influence de l'amalgame de sodium, un produit d'addition d'une grande instabilité.

De la poudre de zinc a été introduite dans la solution sulfurique froide de pseudopurpurine. La masse rouge se colore peu à peu en jaune vert; cette coloration se maintient quand on verse le mélange dans l'eau et qu'il reste un peu de zinc en excès. Le produit de la réduction se précipite; mais, à mesure qu'on le lave, il se colore.

Il est passablement soluble dans l'eau pure et teint les mordants d'alumine en jaune orangé; il s'altère rapidement à l'air et se transforme en pseudopurpurine : cette transformation est plus rapide en solution alcaline. Son instabilité ne m'a pas permis de l'analyser; mais, d'après ses

caractères, il doit être évidemment considéré comme un produit d'addition, analogue à l'indigo blanc, tel qu'on en obtient avec la plupart des oxyanthraquinones.

Il présente de l'intérêt au point de vue suivant.

On sait que la garance contient la matière colorante sous forme d'une combinaison incolore et soluble dans l'eau; ce n'est qu'au contact de l'air, et peu à peu, que la matière colorante se développe.

Ces combinaisons incolores et solubles sont considérées comme des glucosides, et, pour la garance en particulier, M. Schunck décrit sous le nom de *rubian* un corps qui se dédouble, d'après lui, en glucose et en alizarine. Il paraît rationnel d'admettre que ces substances incolores ne sont pas les glucosides des matières colorantes elles-mêmes, mais ceux des produits hydrogénés, analogues au composé que je viens de décrire.

Arrivé à ce point, il me paraît intéressant de résumer l'état actuel de nos connaissances sur les matières colorantes de la garance.

On en connaît cinq :

La pseudopurpurine....................	$C^{15}H^{8}O^{7}$
L'orange de garance....................	$C^{15}H^{8}O^{6}$
La purpurine..........................	$C^{14}H^{8}O^{5}$
La purpuroxanthine et l'alizarine...........	$C^{14}H^{8}O^{4}$

N'oublions pas que la purpurine peut encore se présenter sous forme d'hydrate, dont la solubilité dans l'alcool est plus grande que celle de la purpurine.

De ces cinq matières, quatre se produisent aux dépens de la pseudopurpurine, dans les circonstances les plus fréquemment réalisées pendant le travail industriel, puisque le contact seul de l'eau chaude suffit. Le produit principal est la purpurine et son hydrate. La purpuroxanthine et l'orange de garance ne se produisent qu'en petite quantité.

L'alizarine n'a pas encore été obtenue en partant des autres matières colorantes de la garance.

Les choses se passent comme si la garance contenait deux glucosides, celui qui correspond à l'alizarine et celui qui correspond à la pseudopurpurine. Au point de vue industriel, il est bon de faire observer que l'instabilité remarquable de cette dernière est une circonstance heureuse; car ni elle ni l'alizarine n'auraient donné à un végétal l'importance extraordinaire qu'a su conquérir la garance : la pseudopurpurine est une matière colorante trop peu solide, et l'alizarine donne des couleurs trop peu brillantes. La production de purpurine dans les conditions du travail industriel a corrigé à la fois ces deux défauts. La pseudopurpurine est remplacée par une matière produisant des couleurs bon teint, et dont la nuance, se mêlant à celle de l'alizarine, leur donne l'éclat qui a tant fait rechercher le *rouge garancé*.

DE LA FERTILITÉ DES TERRES VOLCANIQUES;

PAR M. TRUCHOT,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Clermont,
Directeur de la station agronomique du Centre.

C'est un fait bien connu que les terres volcaniques sont en général douées d'une fertilité exceptionnelle. Il suffirait d'ailleurs, pour s'en convaincre, de parcourir l'Auvergne en observant l'état des cultures ou seulement l'aspect du sol et en se rendant ensuite compte de sa nature.

Telle montagne est couverte d'une herbe qui nourrit de beaux troupeaux, telle autre est aride, brûlée, stérile : or il n'y a pas à s'y tromper, la première est volcanique, la seconde granitique.

Il arrive souvent, dans le département du Puy-de-Dôme,

qu'autour d'un même village on rencontre des sols volcaniques et des sols granitiques contigus qui ne diffèrent ni d'exposition, ni d'altitude, mais seulement par leur composition chimique, et là encore la fertilité est très-différente : les cultivateurs expriment ordinairement la bonne qualité d'une terre en disant qu'elle est *volcanisée*.

Il était dès lors bien naturel de rechercher, dans la composition des terres et des roches qui les ont produites par leur désagrégation, les éléments qui contribuent à la fertilité de ces terres et de plus l'ordre d'importance de ces mêmes éléments. C'est ce qui a été souvent fait et discuté. Tout récemment [1] M. le Dr Pietro Gavazzi, dans un travail intitulé : *Analyse chimique et pouvoir fertilisant des laves et autres substances rejetées par les volcans*, fournit de nombreuses analyses de roches volcaniques et arrive à cette conclusion : « que la composition chimique des laves et autres produits volcaniques permet d'expliquer scientifiquement la raison pour laquelle les matières vomies par les volcans fécondent les terres d'une manière si prodigieuse ».

Mais les analyses consignées dans ce travail ne signalent point la présence de l'acide phosphorique, les analystes auxquels elles sont dues n'ayant point dosé cet élément. Or, comme il me semble établi que l'acide phosphorique entre pour une grande part, sinon pour la plus grande, dans l'appréciation qui peut être faite de la fertilité d'une terre eu égard à sa composition, j'ai pensé que la conclusion du savant Dr Gavazzi, si vraie qu'elle soit d'une manière absolue, n'était pas en rapport avec les prémisses, et je demanderai la permission de revenir une fois de plus sur ce sujet intéressant.

Lorsqu'on étudie le développement des végétaux, on ar-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 244 ; 1877.

rive à reconnaître qu'ils doivent de toute nécessité trouver dans le sol de l'humus et de l'acide phosphorique ; et comme, d'autre part, les cendres de ces végétaux renferment de la potasse et de la chaux, on a pu en conclure que ces deux derniers éléments sont pour le moins très-utiles.

Quant à la silice, à l'alumine, au fer, au manganèse, etc., les sols les plus pauvres en général en étant surabondamment pourvus, il n'y a pas à s'en occuper ; de sorte qu'au point de vue de la fertilité résultant de la composition du sol il suffit de considérer les quatre éléments suivants : l'humus, l'acide phosphorique, la potasse et la chaux.

L'humus, matière carbonée et azotée dont la combustion dans la terre fournit l'acide carbonique destiné à solubiliser le phosphate de chaux, est entretenu dans le sol par la culture.

La potasse existe naturellement et en proportion ordinairement suffisante dans tous les sols; elle provient surtout de la désagrégation des feldspaths qui ont fourni l'argile, et les terres granitiques, pourtant si peu fertiles, contiennent une grande quantité de cet alcali. Aussi, lorsque, après des fumures ordinaires, on veut amender une terre au moyen des engrais industriels, s'adresse-t-on de préférence aux phosphates.

La chaux qui constitue la majeure partie des terrains calcaires, qui existe en proportion suffisante dans les terrains volcaniques, manque dans les terres siliceuses. Les chaulages sont indispensables pour obtenir de ces derniers des produits abondants, mais chacun sait que la chaux ajoutée ne suffit pas pour entretenir la fertilité : bien plus des chaulages exclusifs amènent la stérilité, parce que cet élément met en œuvre, s'il est permis de s'exprimer ainsi, les engrais azotés et phosphatés, et partant épuise la réserve du sol.

Il n'en est plus de même de l'acide phosphorique : beau-

coup de terres sont exposées à en manquer. L'addition des phosphates réussit toujours; la pratique a trouvé la solution de la question, à savoir l'importance capitale de l'acide phosphorique, et l'a résolue en demandant à l'industrie des quantités de plus en plus considérables de superphosphates.

Aussi M. de Gasparin, à qui l'Agronomie est redevable de nombreuses analyses de terres et d'observations de la plus haute importance qui en ont été déduites, n'hésite pas à affirmer qu'une classification *divitiale* des terres doit être ordonnée d'après le dosage de l'acide phosphorique. Il appelle :

1° *Terrain très-riche,* celui qui contient plus de 2 millièmes d'acide phosphorique ;

2° *Terrain riche*, celui qui en contient de 1 à 2 millièmes ;

3° *Terrain moyennement riche,* celui qui en contient de 1 demi-millième à 1 millième;

4° *Terrain pauvre*, celui qui en contient moins de 1 demi-millième.

Cela posé, qu'il me soit permis de reproduire ici des analyses qui montreront bien cette importance de l'acide phosphorique.

Je mettrai en regard, dans le tableau suivant, les quantités de chaux, de potasse et d'acide phosphorique extraites de roches granitiques et de roches volcaniques, subdivisées en laves et en trachytes.

On a dosé dans 100 parties :

Nos d'ordre.	DÉSIGNATION DES ROCHES.	CHAUX.	POTASSE.	ACIDE phosphorique.
	Roches granitiques.			
1	Granite de Bourgnon (Truchot)...	0,040	0,160	0,015
2	Granite de Trézioux (Truchot)....	0,099	0,332	0,048
3	Granite de Theix (Truchot).......	traces	0,371	0,037
	Moyennes.....	0,046	0,288	0,033
	Roches volcaniques (trachytes).			
4	Dolomite du Puy de-Dôme (Truchot)	2,104	3,712	0,096
5	» » »	2,100	3,504	0,109
6	Trachyte du Mont-Dore (Truchot).	2,400	4,110	0,217
	Moyennes.....	2,201	3,775	0,131
	Roches volcaniques (laves).			
7	Lave de Gravenoire (de Losaulx)...	10,700	1,280	0,860
8	Lave de Gravenoire partiellement décomposée (Truchot)..........	9,870	1,050	1,100
9	Lave du Puy-de-Dôme (Kosmann,..	3,580	1,950	0,680
	Moyennes.....	8,120	1,427	0,880

J'aurais pu étendre ce tableau, mais les moyennes n'auraient pas été sensiblement modifiées et les chiffres obtenus sont suffisamment significatifs.

Je ferai remarquer d'abord que les trois classes de roches analysées correspondent à des sols de fertilité bien différente. Les terres formées par les granites de Bourgnon, de Trézioux et de Theix sont relativement très-médiocres, et ce n'est qu'après des chaulages et l'addition d'engrais phosphatés que des agriculteurs habiles en ont tiré un bon profit.

Les terres formées par les trachytes sont naturellement plus fertiles, mais beaucoup moins cependant que celles de la troisième catégorie, c'est-à-dire formées par les laves.

Sans doute la proportion de chaux croît dans ces terres

en raison de la fertilité; cependant on ne songera pas à attribuer à cet élément le rôle prépondérant, car, comme cela a été observé précédemment, les chaulages seuls, sans addition d'engrais phosphatés, ne procureraient qu'une amélioration apparente et momentanée, et en réalité amèneraient plus ou moins vite la stérilité.

Il est impossible, en second lieu, d'attribuer à la potasse un effet prédominant, puisque les roches de la seconde classe qui contiennent la chaux et l'acide phosphorique, en bonne proportion, sont très-riches en alcali et en particulier le sont plus que les laves, tout en formant des sols de moindre valeur.

Reste l'acide phosphorique : les dosages correspondants pour les trois catégories, qui sont entre eux comme les nombres 1, 4, 26, sont significatifs et montrent bien que l'acide phosphorique donne, plutôt que la potasse, la mesure de la fertilité d'une terre arable.

Si, au lieu de considérer la composition des roches, on compare les éléments trouvés par l'analyse dans les terres elles-mêmes, on arrive à la même conclusion.

Le tableau qui suit, disposé comme le précédent, c'est-à-dire présentant trois catégories de terres, par ordre de fertilité croissante, contient également les quantités trouvées de chaux, de potasse et d'acide phosphorique dans 100 parties de terre. On y a ajouté de plus les proportions d'azote et de carbone des matières organiques qui constituent le quatrième facteur important de la fertilité.

Les échantillons ont été choisis de manière à représenter encore la moyenne générale.

N^{os} d'ordre.	DÉSIGNATION DES TERRES.	CHAUX.	POTASSE.	ACIDE phosphorique.	AZOTE.	CARBONE des matières organiques.
	Terres granitiques.					
1	Terre de Bourgnon (Truchot)..	0,300	0,129	0,089	0,185	2,640
2	Terre de Theix (Truchot)......	traces	0,345	0,086	0,052	0,415
3	Terre du Chéry (Truchot)......	traces	0,405	0,024	0,066	0,020
	Moyennes.....	»	0,290	0,066	0,101	1,358
	Terres volcaniques (laviques).					
4	Terre de Beaumont (Truchot)..	1,600	0,226	0,403	0,105	0,920
5	Terre d'Aubière (Truchot).....	2,600	0,160	0,304	0,218	1,810
6	Terre de Saint-Jacques, près de Clermont (Truchot)......	2,800	0,269	0,208	0,247	2,685
	Moyennes....	2,333	0,218	0,305	0,197	1,805
	Terres d'alluvion.					
7	Terre de Pont-du-Château (P. de Gasparin)..................	3,853	0,280	0,416	»	»
8	Terre de Montdésir, près de Clermont (Truchot).........	9,970	0,548	0,296	0,310	1,145
9	Terre de Sarlière (Truchot)....	8,340	0,435	0,304	0,210	1,464
	Moyennes.....	7,387	0,417	0,339	0,260	1,304

Les remarques précédentes, relatives à la chaux et à la potasse, s'appliquent de même au cas des terres. Si, d'une part, les terres d'alluvion, les meilleures sans contredit, contiennent plus de potasse que les terres volcaniques, de l'autre, celles-ci en renferment moins que les terres granitiques, qui leur sont inférieures de beaucoup.

La quantité de carbone constituant les matières organiques est sensiblement la même dans les trois cas. Quant à l'azote, il faut reconnaître que la proportion croît avec la fertilité et il n'y a pas bien longtemps qu'on s'accordait à trouver dans cet élément seul la mesure de la valeur d'un

sol. Toutefois, les chiffres du tableau précédent montrent que les termes de la progression ne s'accroissent pas aussi rapidement que ceux que fournit l'acide phosphorique.

Il me semble donc permis de conclure que le Dr Gavazzi, en attribuant la fertilité des matières vomies par les volcans aux doses de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, de chaux, de magnésie et de potasse que l'analyse y a constatées, a négligé de considérer l'élément le plus important de tous, l'acide phosphorique, que les auteurs des analyses n'auraient point déterminé.

Et je prendrai la liberté, en terminant, de reproduire l'une des conclusions auxquelles m'a conduit un premier travail sur les terres d'Auvergne ([1]).

L'acide phosphorique est l'élément principal de la fertilité des terres d'Auvergne et les sols volcaniques doivent, en grande partie, leur supériorité à une proportion notable de cet acide phosphorique, rendu d'ailleurs plus facilement soluble et assimilable par la présence de la chaux.

SUR LA COMPOSITION DU VERRE ET DU CRISTAL CHEZ LES ANCIENS;

Par M. Eugène PELIGOT.

Occupé dans ces derniers temps d'un travail d'ensemble sur l'industrie du verre, j'ai été conduit à rechercher quelle était la composition des verres chez les anciens. Cette étude n'a pas encore été tentée; les auteurs qui ont écrit sur la verrerie antique ont admis, en effet, sans discussion, que les matières premières mises en œuvre avec une incomparable habileté par les anciens verriers ne différaient en rien de celles dont on fait usage aujourd'hui.

([1]) *Annales agronomiques*, t. I; 1875.

Telle n'est pas mon opinion : le verre ordinaire et le cristal plombeux avaient autrefois une composition qui différait notablement de celle des produits similaires modernes. C'est ce que je me propose d'établir, en m'appuyant tout à la fois sur les textes des anciens auteurs et sur l'analyse chimique des verres antiques.

Verre ordinaire. — On sait que la matière vitreuse qui sert à fabriquer les objets si divers qui composent la gobeleterie est de nature différente, en raison de son prix et des habitudes des pays dans lesquels elle est mise en œuvre ; chez nous, elle est composée de silice, de soude et de chaux ; en Bohême, la potasse remplace la soude ; pour les verres à glace et à vitre, les matières employées sont le sable, la soude et la chaux ; ainsi trois substances entrent toujours dans la composition de la verrerie moderne. Je ne parle, bien entendu, que des verres incolores.

Les verriers de l'antiquité procédaient autrement ; ils n'employaient que du sable et un fondant alcalin ([1]).

([1]) Tout le monde connaît le récit de Pline sur l'origine du verre : des marchands phéniciens étant descendus à terre, près de l'embouchure du fleuve Bélus, tirèrent de leur navire des blocs de natron (*glebas nitri è nave subdidisse*) pour supporter le vase qui devait servir à cuire leurs aliments ; l'action du feu ayant fondu ces blocs avec le sable sur lequel ils étaient posés, il en résulta un liquide transparent qui était du verre.

Le texte de Pline peut donner lieu à des interprétations fort différentes, en raison du sens qu'il convient d'attribuer au mot *nitrum*. Est-ce du nitre, c'est-à-dire du salpêtre, de l'azotate de potasse que vendaient ces marchands, ou bien est-ce du natron, c'est-à-dire du carbonate de soude ? Le lieu de la scène rend cette dernière hypothèse assez vraisemblable. Mais, d'un autre côté, on comprend mieux la fusion de blocs de nitre sous l'influence d'une température assez peu élevée (fusion donnant un liquide, *le cristal minéral*, qui n'est pas du verre, mais simplement du nitre fondu) que la vitrification du sable par la soude en plein air, dans les conditions indiquées par l'historien latin. Aucun traducteur, il est vrai, n'hésite à traduire *nitrum* par nitre. Mais les verriers et les chimistes admettront plus volontiers que ce mot signifie *soude*, d'autant mieux que celui de *natrum*, la soude, que connaissaient certainement les anciens, ne se trouve dans aucun dictionnaire latin. L'auteur de la préface du *Traité de l'art de la*

Ainsi Pline, qui donne dans le XXXVI[e] Chapitre de son *Histoire naturelle* de précieux renseignements sur la fabrication du verre, la décrit dans les termes suivants :

« Aujourd'hui, à l'embouchure du fleuve Vulturne, en Italie, sur la côte, dans un espace de 6000 pas, entre Cumes et Liternum, on recueille un sable blanc très-tendre, et on le broie au mortier ou à la meule; ensuite, on y mêle 3 parties de nitre, soit au poids, soit à la mesure; le mélange étant en fusion, on le fait passer dans d'autres fourneaux : là, il se prend en une masse à laquelle on donne le nom d'*ammonitre*. Cette masse est mise en fusion et elle donne du verre pur et des pains de verre blanc. Cet art a passé même en Gaule et en Espagne, où l'on traite le sable de la même manière. »

Ce mode de travail diffère peu de celui qu'on suit aujourd'hui : les matières premières, avant d'être fondues, étaient chauffées dans un four; elles étaient *fittrées*, ainsi qu'on le fait encore pour diverses espèces de verres, mais ces matières étaient du sable et de l'alcali, de la soude et non pas du nitre, ainsi que le disent tous les traducteurs de Pline. J'ajoute que la recette donnée par Pline est certainement erronée quant aux proportions; car, en fondant 1 partie de sable avec 3 de soude, on obtient un produit *soluble dans l'eau*, qui n'est pas du verre (1).

Néanmoins, l'exclusion de l'élément calcaire, qui assure à la verrerie moderne son inaltérabilité relative, n'était

---

Verrerie, d'Antoine Neri, le baron d'Holbach, adopte une version amplifiée; il suppose qu'à l'endroit où s'arrêtèrent ces marchands « il se trouva une grande quantité de l'herbe communément appelée *kali*, dont les cendres donnent la *soude* et la *rochette;* il s'en forma du verre, la violence du feu ayant uni le sel et les cendres de la plante avec du sable et des pierres propres à se vitrifier ». Il n'est nullement question de cendres dans le récit de Pline.

(1) Voici le texte latin : *Dein miscetur* (*arena*) *tribus partibus nitri pondere vel mensura, ac liquata in alias fornaces transfunditur.*

pas absolue ; car le sable propre à fabriquer le verre contient souvent du carbonate de chaux et, dans un autre passage, Pline parle de l'emploi de la chaux comme d'un progrès réalisé de son temps :

« Depuis, dit-il, tant l'esprit de l'homme est inventif (*ut est astuta et ingeniosa solertia*), on ne se contenta pas de mêler de la soude à la matière du verre, on y joignit aussi de la pierre magnétique..... Pareillement on commença à y ajouter de petites pierres luisantes de toutes les espèces, ensuite des coquilles et des sables fossiles. »

Il ne paraît pas que cette indication ait été mise à profit par les verriers de son temps et même de temps beaucoup plus rapprochés de nous ; car presque aucune des recettes qui nous ont été transmises ne fait mention de la chaux qui se rencontrait ; néanmoins, dans le mélange vitrifiable d'une façon accidentelle, et pour ainsi dire inconsciente, apportée soit par le sable, soit par le fondant alcalin dont on faisait usage. Alphonse Barbara, dans son *Traité de métallurgie*, recommande de mêler 2 parties de sable transparent ou de farine de pierres fondues au feu et 1 partie de soude. D'autres, selon lui, prennent 2 parties de cendres et 1 partie de sable : Perez de Vegos indique les mêmes proportions. Au XVIe siècle, Agricola, dans son Traité *De re metallica*, donne comme il suit la manière de faire le verre :

« Pour faire le mélange des matières fusibles pulvérisées, on observe de mettre 2 parties contre 1 de nitre, de sel fossile ou de sel tiré des plantes ; on y joint un peu d'aimant. On pense de nos jours, aussi bien qu'anciennement, qu'il a la propriété d'attirer la liqueur du verre de la même manière qu'il a celle d'attirer le fer, de le nettoyer et de le rendre blanc, de vert ou nébuleux qu'il était ; le feu consume ensuite l'aimant. »

Dans les notes ajoutées au *Traité de l'art de la verrerie*, publié à Florence par Neri en 1612, Kunckel dit que, « pour fabriquer le verre, il convient d'employer 200 livres de

silice de la pierre à fusil et 140 à 150 livres de sel...; on ajoute de la magnésie, ainsi nommée, dit-il, parce qu'elle ressemble par son poids et sa couleur à l'aimant, qui, en latin, s'appelle *magnes* ». On sait que l'oxyde de manganèse, que les verriers de tous les temps ont employé comme substance décolorante, est désigné par les anciens auteurs tantôt comme de la pierre d'aimant, tantôt sous le nom de *magnésie*.

Il serait facile de multiplier ces citations. En présence de ces textes, il m'a semblé qu'il était intéressant de déterminer, par l'analyse chimique, la composition d'un certain nombre de verres antiques; mais le choix des échantillons n'est pas facile. J'ai dû donner la préférence à ceux qui n'offrent pas une irisation trop prononcée, cet aspect étant dû à la séparation des éléments terreux qui se sont réunis, pour ainsi dire, à la surface, par suite de la disparition de l'élément alcalin sous l'influence des agents atmosphériques; d'un autre côté, les verres formés avec le sable pur et les sels fournis par le lessivage des cendres ont dû disparaître depuis bien longtemps : ils appartenaient à la catégorie des verres solubles que Fuchs a découverts de nos jours; de sorte que, en réalité, parmi les verres antiques que j'avais à ma disposition, ce sont peut-être les verres les mieux fabriqués, c'est-à-dire ceux qui contenaient le plus de chaux, que j'ai soumis à l'analyse.

Voici la composition de ces verres :

Silice...............	66,7	66,0	67,4	70,9	69,4	69,4
Chaux..............	5,8	7,2	2,7	7,9	6,4	7,1
Alumine, oxydes de fer et de manganèse....	2,8	3,0	5,7	4,5	2,9	2,8
Soude et potasse......	24,7	23,8	24,2	16,7	21,3	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

J'ai constaté dans la plupart de ces verres, dont plusieurs viennent d'Autun et dont la fabrication remonte probablement au IIe siècle, la présence simultanée de la potasse

et de la soude ; elle témoigne de la nature des cendres de végétaux marins qui avaient servi de fondant.

On voit que dans tous ces verres la proportion de chaux est minime ; elle est la moitié ou le tiers de celle qu'on rencontre aujourd'hui dans les verres de récente fabrication.

Il n'y a pas bien longtemps, d'ailleurs, que le rôle de la chaux dans la vitrification est apprécié à sa juste valeur. Ainsi ce n'est qu'en l'année 1756 que Pierre Deslandes, directeur de Saint-Gobain, substituant le salin aux soudes brutes d'Alicante, ajoutait de la chaux à la *composition* pour remplacer les matières terreuses que le lessivage avait écartées : le verre à glace que M. Dumas analysait il y a trente-cinq ans ne contenait que 3,8 pour 100 de chaux ; celui qu'on fabriquait en Angleterre en 1851 n'en renfermait pas beaucoup plus, d'après les analyses de M. Salvétat. J'ai analysé récemment un verre de vitrage tellement altérable, qu'on a dû le remplacer par un autre ; il ne contenait que 3,6 pour 100 de chaux.

L'altération profonde que les verres subissaient autrefois sous l'influence de l'eau et des agents chimiques est établie par de nombreux témoignages : je me bornerai à invoquer celui de Bernard Palissy qui, dans un livre publié en 1563, s'exprime ainsi :

« Et quant à ce que je t'ai dit, qu'aucunes pierres ne se consomment à l'humidité de l'air, je te dis à présent, non-seulement les pierres, mais aussi le verre auquel il y a une grande quantité de sels ; et qu'ainsi ne soit, tu trouveras ès temples de Poitou et de Bretagne un nombre infini de vitres, qui sont incisées par le dehors, par l'iniure du temps ; et les vitriers disent que la Lune a ce fait ; mais ils me pardonneront : car c'est l'humidité des pluies qui a fait dissoudre quelque partie dudit verre (1) ».

---

(1) *Recepte véritable par laquelle tous les hommes de la France pourront*

Aujourd'hui que l'influence de la chaux sur la qualité du verre est reconnue, tous les verres bien fabriqués en contiennent 12 à 15 pour 100 de leur poids ; cette proportion, à laquelle on est arrivé lentement et par tâtonnement, représente à très-peu près équivalents égaux de chaux et d'alcali ; elle établit entre la verrerie ancienne et la verrerie contemporaine une ligne de démarcation qu'il m'a paru utile de mettre en lumière.

Verre plombeux. Cristal. — A quelle époque remonte la découverte du cristal composé de silice, d'oxyde de plomb et de potasse ? Cette question a donné lieu à de nombreuses controverses : elle a généralement reçu de la part des archéologues et des chimistes une solution qui, à mon humble avis, n'est pas fondée.

Il est établi, par des documents irrécusables, que les anciens introduisaient du plomb dans un certain nombre de leurs compositions vitreuses. On rencontre ce métal dans le verre *hématin* ; il paraît certain que les imitations de pierres précieuses qu'on faisait du temps de Pline et aussi au moyen âge étaient fabriquées avec des matières riches en plomb.

Plusieurs chimistes ont, d'ailleurs, constaté la présence du plomb dans des verres dont la fabrication remonte à des temps très-anciens : parmi eux je citerai en première ligne Fougeroux de Bondaroy, membre de l'Académie royale des Sciences, qui a publié dans les Mémoires de cette Compagnie, en 1787, un travail concernant l'examen d'un verre désigné sous le nom de *miroir de Virgile*.

« Entre les raretés et les richesses de différentes espèces qui font partie du trésor de Saint-Denys, en France, on conservait une substance transparente, de forme ovale,

---

apprendre à multiplier et à augmenter leurs thrésors, etc., par maistre Bernard Palissy, ouurier en terre et inuenteur des rustiques figulines du Roy. (Édition de Cap).

longue de 14 pouces dans son plus grand diamètre, de 12 pouces dans son petit, et épaisse d'un bon pouce, à laquelle on a laissé le nom vulgaire de *miroir de Virgile :* le poids total de ce morceau était d'environ 30 livres ; sans prétendre fixer à ce verre une antiquité aussi reculée, on assure qu'il est depuis les premiers temps que ce trésor a été établi dans cette maison.....

» Le verre est homogène, d'un vert mêlé avec du jaune; il est poli sur les deux surfaces ; mais les bords semblent n'avoir pas été usés et conservent l'empreinte du moule qui lui a donné la forme. 1 pouce cube pèse 1600 grains ; le pouce cube du verre des volcans pèse 800 grains ».

Pour déterminer quel est le métal qui entre dans la composition de ce verre, l'auteur a mélangé cette matière, préalablement réduite en poudre très-fine, avec du flux noir; à l'aide d'un feu très-violent, il a obtenu un culot de plomb malléable, dont la densité était égale à 11,24. Il estime que ce verre contient environ la moitié de son poids de terre vitrifiable, c'est-à-dire d'oxyde de plomb. Il ajoute :

« Je crois qu'il n'y a pas un siècle qu'on a commencé à se servir de chaux de plomb pour donner de la pesanteur aux cristaux, et, certainement, depuis ce temps, ce moyen est réservé comme secret dans les verreries. Les Anglais l'ont employé dans l'espèce de verre pesant qu'ils nomment *flint-glass,* qui, s'il était de bonne qualité, remplirait les désirs des astronomes et de tous ceux qui font usage des lunettes achromatiques; et à Paris, pour les verres appelés *strass,* du nom de leur inventeur. Si ce verre, dit *de Virgile,* est ancien, s'il est factice, on connaissait donc, il y a longtemps, le moyen de faire du verre lourd, en ajoutant de la chaux de plomb aux verres de sable. »

Cette opinion serait parfaitement fondée si l'auteur, connaissant mieux la nature du cristal anglais, avait recherché et constaté dans le miroir de Virgile la présence

de la potasse. La même observation s'applique à d'autres travaux qui, tout en mettant hors de doute l'existence du plomb dans divers échantillons de verres antiques, n'ont pas établi que la potasse ou la soude entrait aussi dans leur composition. Ainsi M. Girardin a examiné un petit vase à parois fort épaisses, d'une pâte fine et blanche, trouvé en 1843 aux environs de Rouen, dans un cercueil en pierre d'origine gallo-romaine; ce cercueil renfermait d'autres verres plus grossiers, des médailles à l'effigie de Constantin le Grand, etc. M. Girardin a trouvé du plomb en proportion notable (qu'il n'a pas déterminée) avec trace de cuivre. « Maintenant, dit-il, il ne peut rester douteux que les anciens n'aient connu la fabrication du cristal. » Plus tard, en 1849, le même chimiste a trouvé également du plomb dans un fragment de verre blanc, provenant d'un cercueil d'enfant trouvé dans un vaste cimetière gallo-romain, que M. l'abbé Cochet avait découvert dans la propriété de MM. Souday frères, à Cany; un autre fragment blanc, transparent, de forme irrégulière et de la grosseur d'une aveline, trouvé dans le même cimetière, le confirme dans l'opinion qu'il avait émise antérieurement sur la fabrication du cristal chez les Romains ([1]).

La même observation doit être faite en ce qui concerne l'examen fait par M. Chevreul, à la demande de M. Fillon, de divers objets d'archéologie trouvés dans le département de la Vendée : « Parmi les différentes substances vitreuses que renfermait le tombeau de saint Médard-des-Prés, il y avait un échantillon fort différent des verres de bouteilles par sa transparence et sa propriété incolore. Cet échantillon contenait de l'oxyde de plomb; il appartenait donc au verre plombeux appelé *cristal* et se distinguait par plus de densité et moins de dureté d'un ustensile de forme cylin-

---

([1]) GIRARDIN, *Mémoires de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* (*Savants étrangers*, t. VI; 1860).

tasse, que parle Merret, médecin anglais, dans les notes ajoutées par lui à l'*Art de la verrerie*, de Néri : « Le verre de plomb n'est pas en usage dans nos verreries d'Angleterre à cause de sa trop grande fragilité. »

Ce produit, en même temps qu'il était fragile, devait être très-altérable ; c'est encore de lui qu'il est probablement question dans cette autre Note de Merret : « Quercetanus assure avoir vu un anneau fait de verre de plomb, qui, trempé pendant une nuit dans du vin, lui donnait une qualité purgative sans jamais perdre cette propriété. » (*Art de la verrerie*, de Néri, p. 153.)

J'ajouterai que si, conformément aux indications d'Éraclius, le verre plombeux était fait avec du sable et de l'oxyde de plomb, il ne pouvait renfermer que ces deux corps : les formules des anciens, pour le verre ordinaire, ne mentionnent que deux substances servant à le fabriquer, le sable et l'alcali, bien qu'il en contienne toujours une troisième, la chaux, celle-ci étant apportée par les deux premières ; il ne peut en être de même pour le verre de plomb, attendu que ni le sable ni l'oxyde de plomb ne peuvent y introduire une substance auxiliaire, la potasse ou la soude, en notable proportion.

Ainsi, dans mon opinion, aucun texte, aucune analyse n'établit que le véritable cristal, le *flint-glass* des Anglais, ait été connu des anciens. Je ne prétends pas, d'ailleurs, que son existence fût absolument ignorée lorsque les Anglais ont commencé à développer sa fabrication pour les objets usuels ; on lit, en effet, dans l'*Art de la verrerie*, de Néri, au Chap. LXIII, la recette suivante pour faire le verre de plomb avec le plomb calciné et la fritte de cristal, c'est-à-dire avec du verre blanc :

« *Manière de faire le verre de plomb.* — Plomb calciné 15 livres, fritte de cristal 12 livres. Après dix heures, la matière est fondue. On la jette dans l'eau : on trouve souvent au fond du creuset du plomb réduit ; on le remet au

feu et on le travaille au bout de dix heures. Il convient de mouiller le marbre et de n'en prendre que peu à la fois. »

Mais cette indication est donnée au milieu d'une multitude de recettes et de procédés qui n'ont pas la moindre valeur; l'auteur ne lui attache aucune importance. Ce verre serait, d'ailleurs, plutôt du strass que du cristal; car il contiendrait au moins 60 pour 100 d'oxyde de plomb.

Il résulte de cette discussion que, bien qu'on trouve dans les temps passés des indications sur les verres plombeux, c'est bien aux Anglais qu'on doit attribuer l'honneur d'avoir créé dans leur *flint-glass,* qui est pour nous le cristal ordinaire, un produit nouveau qui, par les progrès apportés à la qualité et au choix des matières premières servant à les fabriquer, est devenu sans conteste, entre les mains des verriers modernes, la plus belle matière vitreuse qu'il soit possible de produire. »

SUR LA STRUCTURE OPTIQUE DE LA GLACE;

PAR M. BERTIN.

La glace est une des premières substances dans lesquelles on ait observé les anneaux de la lumière polarisée. Elle figure en effet sur la première liste des corps tant cristallisés qu'amorphes, chez lesquels sir David Brewster découvrit ce curieux phénomène. Le Mémoire de ce grand physicien est daté du 23 décembre 1813. On le trouvera dans les *Transactions philosophiques* de 1814, p. 187 à 218; il est accompagné de figures représentant les nouveaux anneaux, mais on remarquera qu'ils sont notablement différents de ceux que nous connaissons. Les premiers anneaux traversés par une croix noire ont été observés

presque simultanément et d'une manière indépendante dans le spath d'Islande par Wollaston (juillet 1814), Biot (3 décembre 1815) et Seebeck (1815) (*Transactions philosophiques* de 1818, p. 213, note). Le D[r] Brewster les a figurés dans son Mémoire du 1[er] juin 1817, inséré dans les *Transactions philosophiques* de 1818, Mémoire où la glace est classée parmi les cristaux positifs. Les journaux allemands, qui passent pour si bien informés, ne contiennent aucune trace de la découverte de Brewster ; mais elle a été signalée dans une publication française, le *Journal de Physique* de Ducrotay de Blainville, en octobre 1817 (t. LXXXV, p. 398). Je copie textuellement :

Sur la structure optique de la glace.

« Nous apprenons que le D[r] Brewster a trouvé que des masses de glace, même assez grandes, de 2 à 3 pouces d'épaisseur, formées sur la surface d'une eau tranquille, étaient aussi parfaitement cristallisées que du cristal de roche ou du spath calcaire, tous les axes des cristaux élémentaires, correspondant à ceux d'un prisme hexaèdre, étant exactement parallèles les uns aux autres et perpendiculaires à l'horizon. Ce résultat inattendu a été obtenu en transmettant la lumière polarisée à travers un morceau de glace dans une direction perpendiculaire à sa surface. Une série de bandes concentriques supérieurement colorées, avec une croix rectangulaire obscure passant par le centre, se développèrent et furent d'une nature opposée à celle que le D[r] Brewster a découverte, il y a quelques années, dans le béryl, le rubis et d'autres minéraux ». (*Journal de l'Institution royale*, octobre 1817).

Brewster a rappelé tous ces faits en 1834, dans un article du *Philosophical Magazine* traduit dans les *Annales de Poggendorff* sous le titre de *Forme cristalline de la glace*. Comment se fait-il que cette découverte soit restée ignorée si longtemps, au point que M. Kobbell, dans son *Histoire de la Minéralogie*, parue en 1864, l'attribuait

encore à Marx, qui l'a publiée dans le *Journal de Schweigger,* en 1828. Il n'est pas étonnant que d'autres aient pu l'oublier.

Quoi qu'il en soit, la lumière polarisée nous offre des ressources précieuses pour étudier la constitution de la glace. Il suffit d'en observer une lame d'épaisseur moyenne, 1 centimètre par exemple, sous le microscope polarisant. Si l'on voit des anneaux, c'est que la lame est perpendiculaire à l'axe : si l'on ne voit pas d'anneaux, il faut éclairer le microscope à la lumière de la lampe monochromatique, que nous devons également au Dr Brewster ; nous apercevrons alors soit les franges régulières des cristaux obliques ou parallèles, soit les franges irrégulières des cristaux maclés. Dans le premier cas, une taille convenable nous ramènera à la direction perpendiculaire à l'axe ; dans le second cas, on observera la lame amincie dans l'appareil de Norremberg, à lumière parallèle ; elle apparaîtra comme une mosaïque colorée indiquant une cristallisation confuse.

J'ai étudié par cette méthode la structure de la glace dans des conditions variées ([1]).

Dans les stalactites de glace qui pendent en hiver aux déversoirs des pompes, la cristallisation est confuse. Elle l'est également dans le givre qui se dépose contre les vitres de nos appartements et qui, d'abord opaque, devient transparent par le dégel.

Quand l'eau gèle dans un vase en verre exposé à l'air froid, la glace se forme d'abord contre les parois, en aiguilles ou en lames, qui tantôt pénètrent obliquement dans le liquide, tantôt s'étendent à la surface de l'eau. La première couche de glace qui se forme ainsi à la surface est sans consistance, et sa cristallisation est confuse : on s'en doute d'ailleurs quand on observe attentivement les canaux et les bassins qui commencent à se prendre. Mais, dès que cette

---

([1]) *Mémoires de la Société des Sciences de Strasbourg,* t. VI ; 1864.

couche est devenue solide, dès que son épaisseur a atteint quelques millimètres, elle donne de beaux anneaux, ce qui indique que le glaçon est un cristal unique dont l'axe est perpendiculaire à la surface de l'eau, comme l'a observé le Dr Brewster.

On peut empêcher la formation de la glace contre les parois en les garantissant contre le refroidissement, par exemple en mettant le vase dans un vase plus grand et remplissant l'intervalle avec du sable. La glace se forme alors uniquement à la surface de l'eau et son axe est vertical. Il est donc perpendiculaire à la surface de refroidissement; mais en sera-t-il toujours ainsi? Pour le savoir, j'ai fait geler l'eau dans deux cuves rectangulaires en bois dont l'une des parois latérales était remplacée par une vitre. Dans l'une des cuves la vitre était verticale; dans la seconde, elle était inclinée de 45 degrés, c'est-à-dire que la normale extérieure à cette face était inclinée de 45 degrés au-dessus de l'horizon. Les vases étant remplis d'eau et fermés par des couvercles en bois furent placés sur une fenêtre au nord, par une journée très-froide, les deux faces vitrées exposées au rayonnement de l'espace. L'eau intérieure ne tarda pas à geler contre les vitres, et au bout de quelques heures je pus détacher du verre des lames de glace assez épaisses, parfaitement régulières dans la partie centrale et donnant de très-beaux anneaux. La glace avait donc son axe horizontal dans le premier vase, tandis que dans le second il faisait un angle de 45 degrés avec l'horizon. Dans aucun des deux il n'était vertical, mais il était dans tous deux normal à la vitre, c'est-à-dire normal à la surface de refroidissement.

Il n'est pas besoin du reste d'appareils spéciaux pour constater ce fait. Qu'on fasse geler l'eau dans une terrine, par une belle nuit d'hiver; le plus souvent on trouvera la terrine recouverte d'une couche de glace, au fond, sur les parois et à la surface de l'eau. La glace du fond est, comme

celle de la surface, à axe vertical; mais la glace des parois aura son axe perpendiculaire aux parois.

Ainsi voilà la loi générale : l'*axe de la glace est perpendiculaire à la surface de refroidissement.*

J'ai cherché si cette loi était encore vraie pour la glace artificielle. Celle-ci se forme dans des moules prismatiques rectangulaires placés debout dans une solution de chlorure de potassium refroidie à plusieurs degrés au-dessous de zéro. Quand la température du liquide est comprise entre zéro et — 1°,5, la glace est transparente : à des températures plus basses, qui sont celles de la marche industrielle, la glace devient opaque, par suite de l'emprisonnement des bulles d'air que l'eau abandonne en se solidifiant. Mais on peut l'avoir transparente par des procédés particuliers qui ont le plus souvent pour effet de troubler la cristallisation. J'ai essayé la glace de M. Tellier et tout récemment celle de M. Pictet. Ces glaces, quoique très-belles, présentent une cristallisation confuse; mais on n'en peut tirer aucune conséquence contre la loi, parce que nous avons affaire à une cristallisation qui est à la fois brusque et troublée.

C'est un phénomène analogue à celui que j'ai observé dans la glace glaciaire ([1]). Au sommet des glaciers on trouve d'abord le *névé,* qui n'est que de la neige agglutinée, puis au-dessous la *glace de névé;* l'un et l'autre sont formés de cristaux maclés sans aucune orientation. Vient ensuite la *glace glaciaire* qui, d'abord hétérogène, se transforme petit à petit par des fontes et des regels successifs en une glace orientée semblable à la glace d'eau. Si le glacier est jeune, s'il n'a qu'un faible parcours, l'orientation est à peine sensible; mais, si la glace est vieille, si le glacier a un très-long parcours, la masse d'eau congelée dans son

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 346, 1866.

intérieur devient prépondérante et l'orientation verticale des cristaux presque parfaite. Ces observations ont été confirmées depuis par celles que MM. Charles Grad et Dupré ont faites sur des glaciers différents de ceux que j'avais visités ([1]).

Il est remarquable que la différence de structure de la glace naturelle et de la glace artificielle se manifeste non-seulement dans les phénomènes de polarisation, mais encore dans la belle expérience de M. Tyndall, connue sous le nom de *fleurs de la glace*. Cette expérience se fait, comme on sait, en faisant passer un faisceau lumineux très-intense à travers une lame de glace ordinaire dont on projette l'image sur un écran à l'aide d'une lentille. On voit apparaître sur le tableau des figures à six rayons, semblables à des fleurs, qui indiquent la fusion des cristaux de la glace par la chaleur du faisceau lumineux qui la traverse. Avec la lampe oxyhydrique, la glace naturelle perpendiculaire à l'axe m'a donné ces fleurs très-facilement; la même glace taillée parallèlement à l'axe n'a donné que des traces semblables à celles des fleurs vues par leur tranche. La glace artificielle de M. Pictet a montré quelques plages dans lesquelles apparaissaient des fleurs de petites dimensions, tandis que le reste du champ n'en produisait pas. Me défiant de mon habileté, j'ai eu recours à M. Duboscq, qui est très-habitué à ce genre d'expériences; nous avons obtenu les mêmes résultats.

([1]) *Bulletin de la Société des Sciences naturelles de Strasbourg*; 1869.

ÉTUDE SUR LES FONCTIONS PHYSIQUES DES FEUILLES : TRANSPIRATION, ABSORPTION DE LA VAPEUR AQUEUSE, DE L'EAU, DES MATIÈRES SALINES;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

I. L'eau puisée dans le sol par les plantes, quand elle ne se fixe pas dans l'organisme, est déversée dans l'atmosphère, par suite de l'évaporation accomplie à leur surface, et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, l'air plus sec, plus agité. Aussi la transpiration des parties vertes des végétaux est-elle, sinon interrompue, du moins grandement atténuée durant la nuit, pendant la pluie ou le brouillard; Hales a cherché à l'évaluer dans ses mémorables expériences *sur la quantité de liqueur que les arbres tirent et transpirent.*

Une plante venue dans un pot, et dont on connaissait la surface des feuilles, était pesée matin et soir. Le sol étant maintenu humide, dans une série d'observations exécutées en juillet sur un grand Soleil, Hales trouva que la plante perdait par la transpiration, en douze heures de jour :

En moyenne...........................	$567^{gr},6$ d'eau
Au maximum..........................	850,5

La surface des feuilles étant de $3^{mq},62$, il en résulte qu'en douze heures de jour l'eau sortie de 1 mètre carré pesait :

En moyenne...........................	$156^{gr},8$
Par décimètre carré et par heure............	0,13
Au maximum..........................	0,196

Hales ne dit pas s'il entendait par surface les deux côtés du limbe. Comme il est évident que la transpiration a

lieu par les deux faces, dans le cours de mes recherches, on a pris pour la superficie de la feuille la somme des deux surfaces.

Voici, d'après Hales, pour quelques plantes, la quantité d'eau transpirée en une heure pendant le jour par 1 décimètre carré de feuilles :

		gr
Choux :	moyenne	0,255
	maximum	0,336
Vigne :	moyenne	0,11
Pommier :	moyenne	0,22
	maximum	0,25
Citronnier :	moyenne	0,09
	maximum	0,12

Les expériences faites sur la menthe, le poirier nain, le houblon ne sont pas discutables au point de vue qui nous occupe, parce que Hales n'a pas indiqué la surface des feuilles; il s'est borné à constater que la menthe n'a pas transpiré la nuit, que les feuilles du poirier ont perdu plus d'eau par la transpiration qu'il n'en est entré dans l'arbuste par les racines; que les plants de houblon ont transpiré davantage sur les bords que dans l'intérieur de la houblonnière

Dans les expériences que j'ai exécutées, j'ai tenu d'abord à procéder exactement comme Hales. Toutefois, on n'a pas seulement mesuré la transpiration d'une plante pendant douze heures de jour, par la raison que l'état de l'atmosphère varie pendant cet intervalle. On a déterminé l'eau dissipée par l'évaporation, les feuilles étant exposées au soleil, à l'ombre et pendant la nuit. Pour chaque observation, on a noté la température de l'air, son état hygrométrique indiqué par le psychromètre.

Le sujet de la première observation fut un topinambour (*Helianthus tuberosus*) développé dans un pot vernissé à

l'extérieur. Comme dans l'expérience fondamentale de Hales, toutes les dispositions avaient été prises pour que l'humidité ne se dégageât pas directement de la terre végétale ; un couvercle en caoutchouc était ajusté à la base de la tige etsurl es pourtours du vase. Deux tubes de verre *a*, *a'*, d'une assez grande section, traversaient le couvercle pour introduire l'eau d'arrosage et laisser pénétrer l'air (*fig.* 1).


Fig. 1.



Tout le système pesait 6 kilogrammes. La balance chargée

de ce poids était sensible à $0^{gr},1$. Les expériences terminées, on a pris la surface des parties vertes :

Surface d'un côté des feuilles...........	3762^{cq}
Surface double, les deux côtés du limbe....	7524
Surface des pétioles.....................	85,5
Surface de la tige......................	111,6
Surface totale.........	7721,1 (¹).

Première observation, 29 *août* 1866.

La plante exposée au soleil de...	$8^{h}.20^{m}$ du matin.
à........................	4.30 de l'après-midi.
Temps écoulé................	8.10

Eau évaporée indiquée par la balance..........	$102^{gr},0$
Par heure................................	12,49
Par heure et par décimètre carré	0,16
A midi, température à l'ombre..............	$24^{o},5$
Psychromètre............................	62 (²)

Ciel nuageux.

L'*Helianthus tuberosus* est resté exposé en plein soleil, par un vent d'est assez fort; aussi les feuilles sont-elles devenues légèrement flasques, comme il arriva du reste pour les plants d'un champ de topinambour. On voit que dans la grande culture, comme pour le sujet de l'observation,

(¹) On a mesuré la surface des feuilles de deux manières : 1° en découpant un morceau de papier ayant la même superficie que la feuille, le pesant après avoir pris le poids d'un décimètre carré du même papier; 2° en collant sur un marbre toutes les feuilles de la plante ajustées et disposées en un parallélogramme, ce qui convient surtout quand les feuilles sont nombreuses ou quand elles sont de grandes dimensions.

(²) Le degré psychrométrique indiquant l'état hygrométrique ou l'humidité relative, déduite de la différence observée entre le thermomètre sec et le thermomètre mouillé.

l'évaporation à la surface des feuilles devait avoir été plus rapide que l'ascension de l'eau introduite par les racines. A $4^h 30^m$ du soir, à l'ombre, toutes les feuilles étaient redressées.

Deuxième observation, 29 et 30 août 1866.

Le 29, l'*Helianthus tuberosus* fut pesé à $4^h 30^m$ du soir, et placé dans une situation où il ne pouvait pas recevoir le soleil. Le matin du jour suivant, le 30 août, on le pesa à $10^h 30^m$; il avait perdu :

Eau	$23^{gr},0$
Au lever du soleil, température	18°
État hygrométrique	71

Tant à l'ombre qu'à l'obscurité, la plante, en dix-huit heures, avait perdu 23 grammes d'eau :

Par heure	$1^{gr},28$
Par heure et par décimètre carré	0,032

Troisième observation, 5 septembre 1866.

La plante fut exposée au soleil à	$9^h.35^m$ matin
» retirée à	5.35 soir
Temps écoulé	8.00
Eau perdue	$355^{gr},0$
Par heure	44,37
Par heure et par décimètre carré	1,121
Température à l'ombre	$27^{\circ},6$
Psychromètre	32,0

Vent d'est assez fort.

On voit combien une température élevée, le vent, la sécheresse influent sur la transpiration.

Quatrième observation, 5 et 6 septembre.

La plante fut mise à l'ombre dans un lieu où elle ne pouvait pas recevoir les rayons du soleil levant.

Exposée le 5 septembre à	$5^h.45^m$ soir.
Pesée le 6 septembre à	6.45 matin.
Temps écoulé	13.00
Eau évaporée	$48^{gr},0$
Par heure	3,64
Par heure et par décimètre carré	0,091

A 8 heures du matin, le 6 septembre :

Température	$20^o,9$
Psychromètre	60,0

Cinquième observation, 6 et 7 septembre.

Exposition du 6 septembre à	$6^h.45^m$ matin.
» au 7 septembre à	8.15
Temps écoulé	25.30

15 heures de jour au soleil : $10^h 30^m$ de nuit.

Eau évaporée	$228^{gr},0$
Par heure	8,94
Par heure et par décimètre carré	0,116

6 septembre, 8 heures du matin.

Température	$28^o,8$
Psychromètre	50,0

Sixième observation, 6 *septembre.*

8h 15m du matin jusqu'au 10 septembre, 8h 15m du matin :

Heures du jour	36h.0m
Heures de nuit	36.0
Temps écoulé	96.0
Eau évaporée	777gr,00
Par heure	8,09
Par décimètre carré en une heure	0,11

7 septembre, 9 heures du matin :

Température	20°,5
Psychromètre	60,0

9 septembre, à 5 heures du soir :

Température	22°,6
Psychromètre	63,5

Septième observation, 10 *septembre.*

La plante est restée dans l'obscurité du 10 septembre, à 8h30m du matin, au 12 septembre, à 8h30m du matin :

Temps écoulé	48h.00
Eau évaporée	82gr,00
Par heure	1,71
Par heure et par décimètre carré	0,043

12 septembre, à 5 heures du matin :

Température	23°,2
Psychromètre	74,0

Huitième observation, 12 *septembre.*

La plante dans l'obscurité du 12 septembre, 8h30m du matin, au 14 septembre, 8h30m du matin :

Temps écoulé	48h,00
Eau évaporée	48gr,00
Par heure	1,00
Par décimètre carré et par heure	0,025

14 septembre, à 8h30m du matin :

Température	14°,6
Psychromètre	95,5

Neuvième observation, 14 *septembre.*

La plante exposée au soleil à	8h.30m du matin.
Retirée à	4.00 du soir.
Temps écoulé	7.30
Eau évaporée	205gr,05
Par heure	27,33
Par décimètre carré et par heure	0,69
A midi, température de l'air	24°,00
Psychromètre	30,00

Temps calme.

Dixième observation, 14 *et* 15 *septembre.*

La plante exposée à l'abri du soleil du 14 septembre, 5 heures du soir, jusqu'au 15 septembre, 7 heures du matin :

Soit à l'ombre pendant	2h.56m
Pendant la nuit	11.24
Temps écoulé	14.00
Eau évaporée	27gr,05
Par heure	1,96
Par décimètre carré et par heure	0,05

Le 15 septembre, à 7 heures du matin :

Température	14°,02
Psychromètre	70,00

Onzième observation, 15 septembre.

La plante au soleil dans un champ :

Exposée à	7h.20m du matin.
Pesée à	5.00 soir.
Temps écoulé	9.40
Eau évaporée	200gr,3
Par heure	20,93
Par heure et par décimètre carré	0,528

A 4 heures du soir :

Température	22°,6
Psychromètre	31,5

Les feuilles sont devenues pendantes vers 2 heures de l'après-midi. Les feuilles de topinambours et de betteraves de la grande culture se trouvaient dans le même état; elles étaient flétries dès 10 heures du matin. Dans les plantes des champs, comme dans la plante en expérience, l'eau du sol n'arrivait donc pas assez vite pour remplacer l'eau évaporée à la surface des parties vertes. Vers le soir les feuilles commençaient à se redresser.

Douzième observation, 15 et 16 septembre.

La plante est restée à l'ombre et à l'obscurité depuis le 15, à 5 heures du soir, jusqu'au 16 septembre, à 7h 30m du matin :

Temps écoulé	14h.30m
Eau évaporée	44gr,7
Par heure	3,908
Par décimètre carré et par heure	0,078

16 septembre, à 7 heures du matin :

Température	14°,2
Psychromètre	59,0

Treizième observation, 16 *septembre*.

La plante à l'ombre :

Exposée à	7h.30m	du matin.
Retiré à	5.30	du soir.
Temps écoulé	10.00	
Eau évaporée		65gr,0
Par heure		6,5
Par heure et par décimètre carré		0,084

A 1 heure du soir :

Température	20°,0
Psychromètre	36,5

Quatorzième observation, 19 *septembre*.

La plante au soleil fut exposée pendant une demi-heure à un vent très-fort, occasionné par le jeu d'un tarare employé au nettoyage du blé :

Eau évaporée	36gr,00
Par heure	72,00
Par décimètre carré en une heure	0,96

Ayant fait cesser la ventilation, l'air étant calme, la plante est restée au soleil ; on l'a pesée une heure après :

Eau évaporée	29gr,00
Par décimètre carré en une heure	0,74

Le thermomètre à l'ombre marquait 22 degrés.

Si la ventilation eût été plus forte, la plante n'aurait pas résisté. Je me propose, dans un travail spécial, d'exa-

miner l'effet d'un vent intense et prolongé sur la végétation.

Les résultats fournis par le topinambour dans la première quinzaine de septembre de l'année 1866 se résument ainsi :

La plante exposée :	Température à l'ombre.	État hygrométrique de l'air indiqué par le psychromètre.	Eau transpirée par les feuilles par heure et par décimètre carré.
	°	°	gr
Au soleil (1)	24,5	62,0	0,16 ciel très-nuageux.
Au soleil (3)	27,6	32,0	1,12 ciel découvert.
Au soleil (9)	24,0	20,0	0,69
Au soleil (11)	22,6		0,53
Au soleil (14)	22,0		0,74
Au soleil et obscurité (5)	22,8	50,0	0,116
Au soleil et obscurité (6)	21,5	61,7	0,110
A l'ombre (2)	18,0	71,0	0,032
A l'ombre (13)	20,8	36,5	0,084
Ombre et obscurité (4)	20,9	60,0	0,091
Ombre et obscurité (10)	14,2	76,0	0,05
Nuit (7)	23,2	74,0	0,043
Nuit (12)	14,2	59,0	0,028
Nuit (8)	14,6	96,0	0,025

L'élévation de la température, la sécheresse, le vent ont favorisé la transpiration, tandis qu'une atmosphère refroidie, calme, humide l'a fortement atténuée.

Ainsi, par heure et par mètre carré de parties vertes, le plant de topinambour a perdu en moyenne :

Au soleil	65	grammes d'eau
A l'ombre	8	»
Pendant la nuit	3	»

Hales, ayant plongé dans l'eau la racine d'un pommier nain, trouva qu'en dix heures de jour l'arbre avait absorbé $6^{kg},804$ de liquide, tandis que par les feuilles il en avait perdu $7^{kg},031$. L'absorption par les racines avait donc été

moindre que l'évaporation par les parties vertes. Des branches de pommier, de poirier, de cerisier, d'abricotier portant toutes leurs feuilles et ayant leur extrémité plongée dans l'eau, en aspirèrent en douze heures de jour 424 à 848 grammes, et néanmoins elles étaient plus légères le soir que le matin, tandis que des branches semblables effeuillées n'en aspiraient plus que 28 grammes et pesaient plus le soir que dans la matinée. La quantité de liquide aspirée par les branches feuillues diminuait d'ailleurs rapidement, à ce point que les feuilles se flétrissaient en quatre ou cinq jours, effet que Hales attribuait à un resserrement des vaisseaux séveux opéré à la section transversale des branches.

De ces faits, il semble déjà résulter que l'aspiration de l'eau dans l'organisme végétal est déterminée par la transpiration, par l'évaporation accomplie à la surface des feuilles. Il en résulte aussi qu'une branche isolée ne paraît plus posséder la même force d'aspiration que quand elle fait partie de l'arbre, puisque, bien que son extrémité plonge dans un réservoir, l'eau qu'elle en tire ne suffit plus pour remplacer celle qui est éliminée par l'évaporation.

Existe-t-il donc une force qui s'ajonte à la transpiration des parties vertes pour faire monter l'eau du sol dans la plante? Cette force réside-t-elle dans les racines? C'est ce que Hales pensait avoir prouvé dans une expérience capitale faite le 13 août 1723. « Ayant creusé le sol au pied d'un poirier, il choisit une racine d'un demi-pouce de diamètre, dont il coupa l'extrémité. Le chicot fut introduit et fixé dans un tube de verre de 1 pouce de diamètre et de 8 pouces de longueur qu'il remplit d'eau et auquel il ajouta encore un autre tube ayant 18 pouces de longueur et $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre, dont l'extrémité plongeait dans un vase contenant du mercure. » Le chicot de racine aspira l'eau qu'il touchait avec une telle vigueur qu'en six minutes le mercure s'éleva à la hauteur de 8 pouces. La force

de succion, tout au commencement de l'observation, équivalait à une colonne d'eau de $2^{mm},76$. Cette succion était-elle opérée par la racine ou plutôt par la tige souterraine de la racine? Les expériences de Hales prouvent, en effet, que cette force n'est pas particulière aux racines, puisque les branches garnies de feuilles l'exercent aussi. Le mercure de la jauge dans laquelle plongeait la section d'une branche de pommier, d'un rejeton de vigne, s'éleva de plusieurs pouces. L'ascension du mercure s'arrêtait dès que la branche était dépouillée de ses feuilles. Dans ce cas, l'ascension de l'eau serait donc déterminée uniquement par la transpiration des feuilles. Toutefois, la force ascendante diminue rapidement, les feuilles se dessèchent, ce qui n'arrive pas pour une plante pourvue de racines en contact avec un sol humide.

En prenant pour point de départ les expériences du physiologiste anglais, on a cru devoir mesurer cette transpiration, c'est-à-dire déterminer la quantité d'eau que les feuilles laissent échapper à l'état de vapeur, soit au soleil, soit à l'ombre, quand la plante est pourvue ou privée de racines.

Première observation (21-22 *mai* 1867), *Polonia*

Une branche coupée à midi 27^m a été plongée par sa base dans un vase jaugé contenant de l'eau et exposée au soleil. La surface simple des feuilles était de $0^{mq},201$ [1], soit, pour les deux côtés du limbe, $0^{mq},402$:

		Eau de la jauge.	Poids de la branche.
	m	cc	gr
Branche mise à...	midi 30	46	65,6
Retirée à........	$5^h.00$	41	61,3
Temps écoulé..	$4^h.30$	— 5	— 4,3

(1) L'orifice de la jauge était fermé par un tampon de coton pour empêcher l'évaporation de la surface de l'eau.

La branche avait aspiré dans la jauge : eau..	5^{gr},0
Elle en avait perdu......................	4,3
Eau disparue..........................	9,3 en 4^h 30^m
Par décimètre carré en une heure........	0^{gr},051

On remarquera que près de la moitié de l'eau évaporée avait été fournie par les feuilles, l'aspiration ayant été bien loin de suffire à l'évaporation.

Deuxième observation.

La branche a été replacée dans la jauge, exposée à l'ombre; on l'a retirée le jour suivant à 9 heures du matin.

			Eau de la jauge.	Poids de la branche.
Le 21 mai....	5^m	soir...........	41^{cc}	61^{gr},3
Le 22 mai....	9	matin.........	37	61,0
Temps écoulé.	16		— 4	— 0,3
Eau évaporée en vingt et une heures...........				4,3
Par décimètre carré en une heure............				0^{gr},005

La transpiration a été très-faible à l'ombre et pendant la nuit. L'eau évaporée représente à très-peu près celle que la plante avait soutirée à la jauge. L'aspiration avait été suffisante, parce que la transpiration fut, pour ainsi dire, nulle.

Troisième observation (3 *juillet*). — *Menthe avec racines.*

La surface totale des feuilles, au nombre de treize, était de 2 décimètres carrés y compris celle des tiges:

Exposée au soleil à.	8^h.45^m	Eau dans la jauge.	212^{cc},0
Retirée à.........	1. 5	»	205,2
Temps écoulé.....	4.20	Eau évaporée..	7,1

Par décimètre carré, en une heure........... 0gr,824
A 9h du matin, tempér. 22°,0 Psychromètre. 38°,0
A 5h30m » 24°,0 » 28°,5

La plante a été placée à l'ombre.

	h m		cc
Mise après midi à.	1. 5	Eau dans la jauge.	205,2
Retirée à........	4.30	»	202,8
Temps écoulé....	3.25	Eau évaporée.....	2,4

Par décimètre carré en une heure........... 0gr,360
A 4h30m.
Température............................ 23°,4
Psychromètre .... 33°,0

Quatrième observation (4 juillet). — Menthe sans racines.

Un plant portant quinze feuilles d'une surface totale de 2dmq,2 a été plongé dans la jauge aussitôt qu'on eut séparé les racines.

L'exposition eut lieu au soleil :

	h m		cc
Mis à...........	8. 0	Eau dans la jauge.	179,4
Retiré à.........	1.10	»	177,5
Temps écoulé....	5.10	Eau évaporée.....	1,9

Par décimètre carré en une heure............. 0gr,16

A 9 heures du matin :
Température .... 22°,0
Psychromètre........................... 39°,0

L'appareil étant à l'ombre :

	h m		cc
Exposé à.........	1.10	Eau dans la jauge.	177,5
Retiré à.........	4.35	»	176,3
Temps écoulé.....	3.25	Eau évaporée.....	1,2

Par décimètre carré en une heure............. 0gr,159

La menthe avec racines, soit au soleil, soit à l'ombre, a perdu plus d'eau que la menthe sans racines.

Cinquième observation (7 juillet). — Avoine.

On a opéré sur une graminée.

On a enlevé d'un champ une touffe d'avoine que l'on a plantée dans du sable humide contenu dans un vase en verre. Un couvercle en caoutchouc était ajusté de manière que l'évaporation ne pût avoir lieu que par les parties vertes.

Le vase fut enfoncé dans le sol pour le protéger contre l'ardeur du soleil; c'est par la balance qu'on a déterminé l'eau transpirée :

La surface des feuilles était.................	1452,0 cq
Surface des tiges..........................	251,0
Superficie des parties vertes.....	1703,0

Exposée au soleil à.	9.27 h m	Poids de la jauge.	815,0 gr
Retirée à.........	1.40	»	801,5
Temps écoulé.....	4.13	Eau évaporée....	13,5
Par décimètre carré en une heure............			0gr,189

A 10 heures du matin :

Température............................	25°,9
Psychromètre...........................	51°,0

Avoine :

Les plants ayant une surface de 17 décimètres carrés, placés dans du sable humide, ont été exposés pendant la nuit :

Le soir à........	10.30 h m	Poids de la jauge.	797,0 gr
Retiré le 8 juillet à	3.55 mat.	»	793,0
Temps écoulé.....	5.25	Eau évaporée..	4,0
Par heure et par décimètre carré.............			0gr,044

Sixième observation (7 *août* 1867). — *Maïs avec racines.*

La surface des feuilles a été trouvée de..........	5238 cq
Surface de la tige..........................	0222
Surface totale des parties vertes du plant........	5460

I. Exposition au soleil :

A.............	10h.40m	Poids de la jauge.	2023gr,0
Retiré à.......	3.30	»	1960,0
Temps écoulé...	4.50	Eau évaporée....	62,5
Par décimètre carré et en une heure..........			0gr,236

A 11 heures du matin :

Température..........................	17°,7
Psychromètre..........................	61,5

II. Le même appareil placé à l'ombre :

Mis, après midi, à.	3h.30m	Poids de la jauge.	1960gr,5
Retiré à........	6.25	»	1949,0
Temps écoulé....	2.55	Eau évaporée....	11,0
Par décimètre carré et en une heure..........			0gr,069

A 7 heures du soir :

Température..........................	18°,4
Psychromètre..........................	60°,5

Septième observation (10 *août*) : *Oignon.*

I. Exposition au soleil :

Surface totale des parties vertes			0mq,039
Exposé à.....	9h.40m matin	Poids de la jauge..	257gr,7
Retiré à......	3. 5	»	247,7
Temps écoulé.	5.25	Eau évaporée....	10,0

Par décimètre carré en une heure	$0^{gr},475$
Température	$21^{gr},5$
Psychromètre	72,0

II. L'appareil placé à l'ombre :

Exposé à	$3^{h}.5^{m}$	Poids de la jauge.	$247^{gr},7$
Retiré à	7.40	»	247,2
Temps écoulé.	3.45	Eau évaporée	0,5
Par décimètre carré en une heure			$0^{gr},034$

III. Un plant auquel on avait enlevé la bulbe a été introduit dans la jauge. La surface totale des feuilles était .... $0^{mq},0266$

Exposition au soleil :

Exposé à	$9^{h}.40^{m}$	Poids de la jauge.	$196^{gr},0$
Retiré à	3.40	»	193,2
Temps écoulé.	6.00	Eau évaporée	2,8
Par décimètre carré en une heure			$0^{gr},18$
A 10 heures, température			$21^{o},6$

IV. Appareil placé à l'ombre :

Exposé à	$3^{h}.40^{m}$ soir.	Poids de la jauge	$193^{gr},2$
Retiré à	7.40 soir.	»	193,0
Temps écoulé.	4.00	Eau évaporée	0,2
Par décimètre carré en une heure			$0^{gr},019$
Psychromètre			$65^{o},0$

Après l'ablation de la bulbe, la plante n'a plus transpiré à beaucoup près autant.

Ces observations viennent à l'appui du fait énoncé précédemment, que l'aspiration de l'eau du sol par le végétal

est surtout déterminée par la transpiration des feuilles, puisqu'elle a lieu, du moins pendant un certain temps, sans le concours des racines, mais alors elle n'est pas continue; les racines paraissent donc douées d'une puissance d'injection, comme d'ailleurs Hales l'a reconnu dans l'expérience *sur la force de la séve à l'époque des pleurs de la vigne,* alors qu'il n'y a pas encore de feuilles. Au reste, l'éjaculation des liquides accumulés dans les organes souterrains n'est pas particulière à la vigne et ne se manifeste pas seulement au printemps, ainsi que Hales le pensait; elle est constante pour l'agave américain, les lianes, les palmiers. Il suffit d'en couper la tige un peu au-dessus du niveau du sol pour en voir sortir, quelquefois en abondance, de la séve dont on extrait des matières sucrées produisant des boissons alcooliques. Hoffmeister a d'ailleurs montré que les arbustes, les plantes herbacées émettent plus ou moins de séve en toute saison, quand on en coupe la tige près des racines; il a pu, à l'aide d'un appareil manométrique, en mesurer la force ascensionnelle, souvent considérable. Toutefois il y aurait lieu de rechercher si des gaz comprimés ou formés par la fermentation de matières sucrées dont la séve n'est jamais exempte ne contribuent pas, en s'échappant, à l'émission du liquide.

Une pression exercée sur la section d'une branche feuillée supplée momentanément à l'action des racines. Hales croyait que si l'effet n'était pas permanent, c'était parce que des parties ligneuses des branches finissaient par être oblitérées. On ne conçoit plus cette oblitération quand on injecte de l'eau distillée; et il est probable que, si la pression exercée par la colonne liquide n'agit pas comme la force d'injection attribuée aux organes souterrains, c'est que, dans le premier cas, il n'arrive que de l'eau dans la tige, tandis que, dans le deuxième cas, il vient de l'eau et de l'air dont le rôle ne saurait être contesté, depuis les intéressantes expériences de M. Jamin.

Dans l'opinion de Hales, la pression exercée sur la section d'une branche plongée dans l'eau remplacerait donc la force d'injection attribuée aux racines.

Le 17 août, il cimenta un tube de verre long de 9 pieds et de $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre à une branche de pommier de 5 pieds de long et de $\frac{3}{4}$ de pouce de diamètre; ayant versé de l'eau dans le tube, il constata que cette eau baissa de 3 pieds en une heure. La branche ayant été coupée ensuite à 13 pouces au-dessus du point d'attache, il la plaça dans un vase contenant de l'eau : elle absorba 18 onces de liquide en dix-huit heures de jour et douze heures de la nuit, où l'évaporation a dû être insignifiante. Voyons de combien la pression d'une colonne d'eau de 9 pieds a favorisé la transpiration. En réduisant les mesures anglaises, on trouve que, sous une pression équivalant à 20 centimètres de mercure, en une heure, pour une même surface de feuilles, le volume de l'eau disparue a été de 232 centimètres cubes, tandis que par la seule force d'absorption le volume éliminé de la jauge n'a plus été que de $28^{cc},3$.

Pour se former une idée exacte de la faculté de transpiration exercée dans ces deux conditions, il eût fallu connaître l'étendue de la superficie des parties vertes. Les expériences que je vais rapporter ont été faites pour combler cette lacune en cherchant à évaluer l'évaporation opérée à la superficie des feuilles, soit par la simple force d'absorption, soit en favorisant cette absorption au moyen d'une pression exercée sur la section de la tige.

2 *mai* 1867. — *Vigne.*

I. Un jet dont la surface des feuilles (les deux côtés du limbe) avait $0^{mq},2268$ a été plongé dans l'eau par sa base.

		Eau dans la jauge.	Poids du rameau.
Au Soleil à......	8h du matin.....	70cc,0	96gr,0
Retiré à.........	1 de l'après-midi.	68,0	89,6
Temps écoulé....	5 Eau disparue.	2,0	6,5
			2,0
	Eau évaporée........		8,5
Par décimètre carré de feuilles en une heure...			0,075

L'aspiration n'était pas assez énergique pour remplacer l'eau que les feuilles transpiraient; aussi ont-elles été visiblement flétries. En cinq heures l'eau disparue tant de la jauge que des feuilles pesait 8gr,5. La branche, en perdant 6gr,6 d'eau, n'en avait donc pris que 2 grammes à la jauge.

II. On a fait alors intervenir la pression. Un jet de vigne, dont les feuilles présentaient une surface de 0mq,18, a été liée à un tube dans lequel on versa de l'eau, de manière que la section du rameau supportât une colonne de 1m,23.

		Poids du rameau.
Au Soleil à.......	8h.10m du matin.....	72gr,2
Retiré à.........	1.04 de l'après-midi.	68,5
Temps écoulé......	4.54	3,7
Diminution de l'eau dans le tube..........		8,0
Eau totale évaporée......................		11,7
Par décimètre carré en une heure..........		0,132

A 9 heures du matin :

Thermomètre à l'ombre.....................	20°,7
Psychromètre »	72,0

La transpiration a été doublée par l'influence de la pression, mais, même dans cette condition, l'eau n'est pas entrée en quantité suffisante pour remplacer celle qui était

sortie par l'évaporation et, dans les deux cas, elle a été anormale et de peu d'importance. Aussi les feuilles sont-elles devenues flasques, ce qui n'arriva pas aux feuilles d'une vigne en pleine terre; et même en supposant, ce qui est probable, qu'il entrait moins d'eau venant du sol qu'il n'en sortait, la différence n'était pas assez forte pour affecter le port des feuilles, comme il est arrivé pour les rameaux détachés de la vigne. Les racines favoriseraient donc l'introduction de l'eau du sol dans la plante bien autrement que la pression exercée sur la section d'une branche.

Deuxième observation (8 *septembre* 1867). — *Vigne.*

I. La surface des feuilles portées par le rameau exposé au soleil était $0^{mq},3862$.

			Poids de la jauge.	Poids du rameau.
	h m		gr	gr
Au soleil à..	8.40	du matin.....	520,6	98,5
Retiré à....	5.22	de l'après-midi.	504,0	78,5
Temps écoulé	8.42	Eau disparue..	16,6	20,0
			20,0	
		Eau évaporée..	36,6	
Par décimètre carré en une heure....			$0^{gr},11$	

II. Dans une expérience exécutée parallèlement, on a fait intervenir la pression d'une colonne d'eau de $2^{m},7$, la surface des feuilles étant de $0^{mq},79$.

			Poids du rameau.
	h m		gr
Au soleil à......	8.40	du matin........	202,5
Retiré à..........	5.22	de l'après midi...	183,8
Temps écoulé.....	8.42		18,7
Eau injectée par pression..................			78,1
Eau évaporée..........................			96,8
Par décimètre carré en une heure...........			$0^{gr},141$

Le 8 septembre, le temps fut très-beau, l'air calme.

A 3 heures : température de l'air............	26°,2
» psychromètre..................	36°,5

Les feuilles n'ont pas transpiré plus sensiblement sous l'influence de la pression; l'eau injectée n'a pas suffi pour subvenir à leur transpiration, puisqu'elles ont perdu près de 19 grammes.

Troisième observation (30 *août* 1867). — *Mûrier blanc.*

I. L'extrémité d'une branche dont les feuilles présentaient une surface de $93^{dmq},84$ a été disposée dans une jauge.

		Poids de la jauge.	Poids de la branche.
A.............	$10^{h}.00^{m}$ du matin.	$616^{gr},95$	$147^{gr},2$
Retirée à.......	4.20	607,50	136,2
Temps écoulé...	6.20	— 9,45	— 11,0
		11,00	
		20,45	

L'eau aspirée a été à peu près la moitié de l'eau transpirée par la branche.

Par décimètre carré en une heure............	$0^{gr},035$
A 1 heure : température de l'air...........	24°,5
» psychromètre....................	62°,0

On fit parallèlement une autre expérience sous la pression d'une colonne d'eau de $2^{m},40$.

La surface des feuilles était de 84 décimètres carrés.

Au soleil, à...	$10^{h}.00^{m}$	Poids de la branche..	$147^{gr},10$
Retirée à......	4.20	»	143,15
Temps écoulé..	6.20	»	—3,95
L'eau injectée dans la branche.............			49,70
Eau évaporée............................			53,65
Par décimètre carré, en une heure..........			0,10

La transpiration des feuilles a été fort différente dans les deux cas. La pression a fait pénétrer beaucoup plus d'eau dans la branche que la simple aspiration n'en avait introduite; néanmoins cette pression n'en a pas encore fourni assez pour remplacer celle qui sortait par l'évaporation; les feuilles en ont encore perdu environ 4 grammes.

Quatrième observation (3 *septembre* 1867). — *Marronnier d'Inde.*

I. Une branche, ayant une surface de feuilles de 120 décimètres carrés, a été disposée pour l'aspiration.

		Poids de la jauge.	Poids de la branche.
	h m	gr	gr
Exposition au soleil, à.	8.55	541,1	163,1
» à.	4.35	498,3	146,3
Temps écoulé........	7.40	—42,8	—16,8
		16,8	
Eau évaporée...		59,6	
Par décimètre carré en une heure............			$0^{gr},067$

Les feuilles étaient légèrement flétries.

II. On a fait intervenir la pression d'une colonne d'eau de $2^{m},40$.

Surface des feuilles........................ $183^{dmq},76$

		Poids de la branche.
	h m	gr
Exposition au soleil, à..........	8.30	186,8
» à..........	4.20	166,3
Temps écoulé.................	7.50	—20,5
Il était entré dans la branche, eau..........		86,5
Eau évaporée...........................		107,0
Par décimètre carré en une heure............		$0^{gr},075$

Malgré la pression, l'eau introduite n'a pas pénétré assez promptement pour subvenir à la transpiration.

Sur 107 grammes d'eau évaporée, les feuilles en avaient fourni 20gr,5. Ainsi, sous l'influence d'une assez forte pression, elles n'ont pas transpiré beaucoup plus que quand l'eau était puisée dans la jauge par la simple aspiration. La différence n'a pas dépassé $\frac{1}{7}$. On a pu, d'ailleurs, se convaincre que la quantité d'eau injectée dans la branche, par l'effet de la pression, diminuait assez rapidement.

De	8h30m à 9h30m	Eau injectée	......	35cc,8
	9.20 à 11.45	»	......	26,6
	11.45 à 2.20	»	......	14,5
	2.20 à 4.20	»	......	9,6
				86,5

Il avait fait très-beau; l'humidité de l'air était assez forte.

	Température de l'air.	Psychromètre.
8 heures....................	18°,6	77
Midi......................	22,7	59
2 heures après-midi.........	24,9	47,5

Cinquième observation, 4 septembre 1867 : Châtaignier.

I. La branche ayant une surface de feuilles de 40dc,18 a été exposée en plein soleil.

		Poids de la jauge.	Poids de la branche.
A............	11h54m	529gr,15	158gr,6
A............	4.40	499,50	157,0
Temps écoulé..	4.46	—29,65	—1,6
		1,60	
Eau évaporée......		31,25	

Par décimètre carré en une heure...... 0gr,164.

II. En faisant intervenir la pression d'une colonne d'eau de $2^{m},40$.

Surface des feuilles .... $90^{dc},14$

		Poids de la branche.
	h	gr
A....................	11.54	170,0
A....................	4.40	174,3
Temps écoulé...	4.46	+4,3
Eau injectée dans la branche............		242,8

En retranchant l'eau restée dans la branche, on a :

	gr
Eau évaporée......................	238,5
Par décimètre carré en une heure........	0,555

L'évaporation sous l'influence de la pression a été trois fois aussi forte que sans son intervention, et l'eau injectée a suffi et au delà pour remplacer l'eau évaporée, puisque la branche en a acquis plus de 4 grammes. Le ciel, pendant l'expérience, est resté d'une grande pureté. Le vent soufflait de l'est avec assez de force, l'air était sec; aussi, dans nos cultures de betteraves, les feuilles étaient flétries. Celles de la branche du châtaignier avaient conservé leur rigidité.

		o
A $11^{h}30^{m}$	température......................	25,8
»	psychromètre......................	45,5

Sixième observation du 7 septembre 1867. — Sapin.

Suivant Hales, les arbres toujours verts transpirent bien moins que les autres; c'est à cette circonstance qu'il attribuait la résistance de certaines plantes au froid de l'hiver, parce qu' « elles n'ont besoin de ne conserver que très-peu de nourriture, à peu près comme les animaux à sang froid, qui ne transpirent pas beaucoup, peuvent passer l'hiver sans prendre d'aliments. » Aujourd'hui

cette analogie ne saurait être admise, mais il est de fait que les feuilles toujours vertes consomment moins d'eau que les autres pour maintenir leur fraîcheur; c'est très-probablement pour cette raison que les arbres verts résistent à de grandes sécheresses, soit parce que réellement les feuilles transpirent peu, soit que, comme les plantes grasses, elles accumulent dans leurs vaisseaux trachéens une réserve d'eau pendant la saison des pluies, soit simplement enfin parce que la rigidité des aiguilles dissimule la perte en eau.

La mesure de la surface des aiguilles d'une branche de sapin ne se fit pas sans difficulté. On y parvint en collant ces aiguilles sur une plaque de verre, dont on connaissait la superficie.

I. Exposition au soleil :

L'extrémité d'une branche de pin maritime fut mise dans une jauge.

La superficie des feuilles était	$40^{dq},57$
La surface double	81,14

		Poids de la jauge.	Poids de la branche.
A	$9^{h}.10^{m}$ matin	$676^{gr},6$	$253^{gr},5$
A	4 soir	664,7	249,4
Temps écoulé.	6.50	—11,9	—4,1
Eau sortie des aiguilles		4,1	
Eau évaporée		15,0	
Par décimètre carré, en une heure			$0^{gr},027$

L'eau aspirée n'a pas suffi pour remplacer l'eau éliminée par la transpiration. Les aiguilles en avaient perdu $4^{gr},1$, le tiers à peu près de la quantité évaporée en $6^{h}50^{m}$.

II. On a fait intervenir la pression d'une colonne d'eau de $2^{m},40$. La surface des aiguilles de la branche était $100^{dq},48$.

Au soleil à...	9h.10m	Poids de la branche.	327gr,5
» à...	4.00	»	319,2
Temps écoulé.	6.50	»	—8,3
Eau entrée dans la branche.................			23,7
Eau évaporée............................			32,0
Par décimètre carré d'aiguilles en une heure...			0gr,044

Sous pression, la transpiration a presque doublé. Néanmoins l'eau injectée n'a pas été suffisante pour compenser celle qui était sortie.

7 septembre. — Ciel découvert durant les observations; air calme et chaud :

A 3 heures, température à l'ombre.............	27°,6
» psychromètre....................	32,0

On voit combien les aiguilles de sapin ont peu transpiré nonobstant une forte chaleur et une grande sécheresse.

Septième observation, 9 *septembre* 1866. — *Maïs.*

I. Un plant a été coupé au-dessus du collet de la racine et mis dans une jauge. On a trouvé pour la surface des parties vertes :

Feuilles................................	19dq,00
Tige...................................	4,70
Surface totale............................	23,70

Exposition au soleil :

		Poids de la jauge.	Poids du plant.
A...........	8h.50m	698gr,50	128gr,0
A...........	5.10	638,85	113,8
Temps écoulé.	8.20	—59,65	—14,2
		14,2	
Eau évaporée...............		73,85	
Par décimètre carré, en une heure...........			0gr,374

L'observation a été continuée en maintenant la plante dans l'obscurité.

II. Placée dans un cellier le 9 septembre :

		Poids de la jauge.	Poids du plant.
A..........	5h soir	638gr,85	113gr,8
Retirée le 10 à.	8.12	638.80	107,5
Temps écoulé.	15.12	—0,05	—6,3
		6,30	
Eau évaporée..................		6,35	
Par décimètre carré, en une heure............			0gr,02
A 7 heures du soir, température de l'air........			24°,0
Psychromètre..........................			83,0

III. La section d'un plant de maïs a été soumise à la pression d'une colonne d'eau de 2m,70.

Surface des feuilles........................			25dq,34
Surface de la tige.........................			6,66
Surface totale......................			32,00
Exposition au soleil :			
A...........	8h.50m matin.	Poids du plant.	140gr,5
A...........	5.26	»	132,8
Temps écoulé.	8.36	»	—7,7
Eau injectée dans le plan....................			221,0
Eau évaporée...........................			228,7
Par décimètre carré, en une heure...........			0gr,83
A 10 heures du matin, température............			22°,6
» psychromètre...........			64,0

Au soleil la transpiration a été près de trois fois aussi forte sous l'influence de la pression qu'elle l'avait été lorsque la base de la tige plongeait dans l'eau. Cependant l'eau injectée n'a pas encore suffi pour compenser la perte occa-

sionnée par l'évaporation ; ces feuilles en ont perdu près de 8 grammes.

De l'ensemble de ces expériences il ressort que, si l'on plonge dans l'eau une section fraîchement pratiquée à l'extrémité d'une branche ligneuse ou d'une tige herbacée, ce liquide monte dans les feuilles où il s'évapore plus ou moins promptement suivant la nature du périsperme et les circonstances atmosphériques. L'ascension est accélérée par la pression, mais dans les deux cas, c'est-à-dire par l'aspiration déterminée uniquement par les feuilles ou par la même aspiration aidée de la pression, l'eau introduite dans la tige serait encore insuffisante pour remplacer celle que les feuilles laissent passer à l'état de vapeur au soleil et même à l'ombre ; les organes verts perdant plus d'eau qu'ils n'en reçoivent. Aussi voit-on bientôt les feuilles se flétrir, se faner. Il faut le reconnaître, le phénomène de l'aspiration, par suite de la transpiration des feuilles, n'est permanent que sur une plante entière établie dans une terre suffisamment humide. Si par l'effet d'un soleil ardent, d'un vent impétueux, d'une grande sécheresse, les feuilles se flétrissent, s'inclinent vers la tige, comme cela arrive fréquemment dans les cultures pendant les fortes insolations, durant les vents chauds, cet état est passager et disparaît avec les causes qui l'ont provoqué. Ainsi, par un abaissement de température, par l'humidité de l'air ambiant, les feuilles accumulent alors dans leur parenchyme l'eau qu'elles reçoivent du sol, elles ne la dissipent plus ; le matin, après une nuit fraîche succédant à une chaude journée, on les trouve généralement redressées, si le sol n'a pas subi la dessiccation ; rien de semblable n'arrive aux feuilles d'une branche détachée de l'arbre, aux feuilles d'une tige herbacée : elles ne récupèrent pas la nuit l'eau perdue pendant la chaleur et la sécheresse du jour, bien que leur extrémité soit maintenue dans le liquide, d'où il faut conclure avec Hales que les racines in-

terviennent évidemment dans l'introduction de l'eau du sol dans la tige. Est-ce réellement une force d'injection ? C'est ce qui n'est peut-être pas suffisamment établi ? Est-ce par l'imbibition de l'eau venant de la terre humide, imbibition qui se continue ensuite, de proche en proche, de la racine à la tige, de la tige aux pétioles et aux feuilles ? Il en résulte néanmoins que, pour apprécier la quantité d'eau qu'une plante laisse échapper par la transpiration, il faut l'observer quand elle est dans une situation normale où tous ses organes fonctionnent : c'est ce que Hales a fait, pour l'*Helianthus,* le choux, la vigne, en faisant usage de la balance.

Toutefois cette méthode des pesées n'est pas applicable aux végétaux de grande dimension. On a vu que Hales a cherché à tourner la difficulté, en observant sur les branches détachées; mais alors on sort des conditions ordinaires, et en réalité ce que l'on constate, c'est surtout le progrès de la dessiccation des feuilles adhérentes à la branche, par la raison qu'elles ne reçoivent plus l'eau que leur amèneraient, par injection ou par imbibition, les racines et la tige. Aussi, quand Hales opéra sur une des branches isolées pour démontrer le fait de l'aspiration attribuable à la transpiration, il ne donne plus la surface des feuilles, il ne cherche plus à établir le rapport existant entre cette surface et le volume d'eau transpirée.

L'injection favorise certainement l'introduction de l'eau dans la tige et par suite dans les feuilles, suppléant ainsi, dans une certaine mesure, aux fonctions des racines. Mais on a vu aussi que la quantité d'eau introduite par ce moyen a constamment diminué, malgré la persistance de la pression, diminution que, dans les expériences décrites plus haut, on ne saurait attribuer à l'oblitération des tissus causée par des matières terreuses, puisque l'on a toujours injecté de l'eau distillée, de l'eau pure.

Les racines, la tige, les feuilles, bien que remplissant

des fonctions distinctes et en quelque sorte indépendantes, concourent simultanément à l'introduction et à la circulation de l'eau dans la plante, cela est incontestable. Les racines agissent surtout par endosmose; leur épiderme, n'ayant pas d'ouverture, de stomates, transmet l'eau aux cellules qui la font refluer vers la tige. Le tissu ligneux, par l'effet de la capillarité, par l'imbibition, dirige le liquide dans les cellules des feuilles, d'où il sort en partie par l'évaporation. C'est ainsi que l'eau du sol introduite et transformée en séve ascendante, en traversant l'organe souterrain, arrive dans le parenchyme chargée de principes fertilisants. Dans les feuilles, par le fait de leur transpiration, la séve est concentrée; les matériaux qu'elle a empruntés à la terre sont acquis à l'organisme, où, après avoir été modifiés par la lumière, ils sont répartis, distribués par la séve descendante.

Si l'eau que transpirent les feuilles était immédiatement remplacée par l'eau qu'apporteraient les racines, le phénomène de la circulation serait très-simple; mais généralement, ainsi que je crois l'avoir prouvé, pour des temps égaux il n'y a pas égalité entre la quantité de liquide introduite par les organes souterrains et les liquides dissipés par les organes aériens. Au soleil, par exemple, les feuilles perdent une fraction de leur eau de constitution, et sans aucun doute la perte serait encore plus prononcée sans l'humidité qu'elles tirent de la tige. Le tissu ligneux se comporte alors comme un réservoir, comme un régulateur ayant pour effet d'atténuer l'inégalité d'action des deux organes exerçant des fonctions opposées. La plupart des végétaux, durant les périodes de longue sécheresse, succomberaient sans cet intermédiaire; leur existence dans cette condition défavorable est d'autant plus assurée que la masse humide interposée entre les racines et les feuilles est plus grande; c'est pourquoi les arbres supportent mieux la sécheresse que les herbacées, à moins que, comme les

cactées, ces plantes ne renferment dans leur parenchyme une très-forte réserve d'eau, protégée par une cuticule peu perméable. Pour les feuilles des plantes en pleine terre, il paraît difficile de déterminer la perte en eau qu'elles subissent durant leur transpiration. Il n'y a d'indice de cette déperdition que leur changement d'aspect; elles deviennent flasques, pendantes, si elles ne sont pas suffisamment rigides.

C'est ici qu'il convient de faire remarquer que, si les feuilles d'un végétal, planté dans une terre humide, perdent pendant le jour, surtout au soleil, plus d'eau qu'il n'en vient par les racines, il en résulte qu'en évaluant la vitesse de l'ascension de la séve d'après des pesées, ainsi que l'a fait Hales dans son expérience « sur la quantité de liquide que les arbres et les plantes tirent et transpirent », on est exposé à commettre une erreur, puisque l'on suppose, ce qui n'est peut-être jamais le cas, que l'eau transpirée est immédiatement remplacée par celle de la séve ascendante. Or il est de la dernière évidence qu'une partie de cette eau transpirée, accusée par la balance, ne vient pas de traverser actuellement la tige, puisqu'elle a été fournie par les feuilles en voie de dessiccation. La perte que l'on constate provient donc à la fois des feuilles et des tiges. Elle n'exprime pas la faculté de transpiration attribuée à la feuille considérée isolément et qui dépend nécessairement de l'organisation, du nombre des stomates, de l'épaisseur du parenchyme, du plus ou moins de perméabilité de l'épiderme. On est alors conduit, pour estimer la faculté de transpiration, à observer sur des feuilles détachées de la plante; mais alors, on le conçoit, l'observation ne doit pas être prolongée, parce que la feuille abandonnera son eau de constitution d'autant plus lentement à mesure qu'elle en contiendra moins par l'effet de l'évaporation.

§ II.

TRANSPIRATION DES FEUILLES AU SOLEIL ET A L'OMBRE.

Si l'on touche une feuille suffisamment rigide attenant à une plante, par exemple à la vigne, on éprouve une sensation de fraîcheur; alors même qu'elle est en plein soleil, sa température est inférieure à celle de la main; maintenant, qu'on en brise le pétiole, de manière qu'elle ne soit plus suspendue que par quelques filaments, son épiderme deviendra chaud au toucher.

Il est facile d'expliquer cette différence de température.

Si une feuille ne s'échauffe pas sensiblement au soleil, tant qu'elle est en communication avec la plante, c'est qu'elle reçoit incessamment de la séve aqueuse venant du sol humide : l'évaporation accomplie à sa surface contribue d'ailleurs à en maintenir la fraîcheur; mais, aussitôt la rupture du pétiole, la feuille s'échauffe immédiatement et cela par deux raisons : la séve ne parvient plus dans ce parenchyme, et l'évaporation devient moindre à la surface du limbe : aussi la feuille commence-t-elle à se faner; toutefois l'effet n'est pas instantané. La feuille ne meurt pas aussitôt qu'elle cesse d'être en communication avec le végétal : l'eau dont elle est pénétrée continue à s'évaporer, et il y a tout lieu de croire que pendant un temps limité, il est vrai, elle transpire comme si elle était fixée à la tige; si donc on pesait une feuille, aussitôt après l'avoir détachée, et qu'ensuite on la fixât sur la branche à la place qu'elle occupait, elle continuerait à transpirer, et si, après une courte exposition, on la pesait de nouveau, la différence de poids indiquerait l'eau perdue dans l'intervalle des deux pesées. L'exactitude reposerait sur la rapidité des opérations. Quelle que soit l'habileté de l'observateur, une pesée faite à une balance de précision exige du temps, surtout quand il s'agit d'accuser des différences de quelques milligrammes.

Il y a plus, une feuille qui aura été placée au soleil éprouvera, pendant le transport sur le plateau de la balance, une perte qui, pour des temps égaux, ne sera pas ce qu'elle avait été durant son exposition, par la raison qu'elle continue à transpirer. L'observation deviendrait alors impossible, parce que les corrections, si l'on voulait en introduire, approcheraient et dépasseraient même quelquefois la différence de poids qu'il s'agirait de constater. Heureusement qu'une feuille, quand on vient de la cueillir, garde pendant quelques instants un poids à peu près invariable, lorsqu'elle est immédiatement enfermée dans une atmosphère très-limitée. Dans cette condition, la feuille placée sur la balance a, par conséquent, le poids qu'elle avait sur la tige. C'est ainsi que l'on a procédé. Aussitôt détachée, on enfermait la feuille dans une boîte plate en étain, très-légère, fermant en tabatière; une fois pesée, on la remettait dans la boîte pour la reporter sur la plante où on la fixait, par son pétiole, au moyen d'une pince à ressort à la même place où on l'avait prise. On notait l'heure au commencement et à la fin de l'exposition. Ensuite, après la deuxième pesée, on mesurait la surface de la feuille.

Cette méthode des pesées rapides n'a sans doute rien de neuf, on a dû l'employer en Physiologie : elle donne, je crois, des résultats d'une exactitude suffisante.

Après avoir consulté le chronomètre, le thermomètre, le psychromètre, on connaissait :

1° La durée de l'exposition de la feuille;

2° La température et l'état hygrométrique de l'air;

3° La superficie de la feuille.

Les feuilles, aussitôt détachées du plant, n'étaient restées exposées au soleil ou à l'ombre que durant peu de temps, si ce n'est pendant la nuit, alors que l'évaporation est extrêmement faible; c'est seulement en procédant de la sorte qu'il est permis d'admettre qu'une feuille libre, exposée à

l'air, émet à très-peu près la quantité de vapeur qu'elle eût émise dans le même espace de temps, si elle était restée sur la branche.

Je rapporterai maintenant, comme exemple, une série d'observations faites sur des feuilles de vigne, prélevées sur le même cep.

I. 18 mai 1866, 3 feuilles :

			Poids des feuilles.	Surface.
			gr	cq
Au soleil, à...	$12^h 32^m$		11,76	579,2
» à...	$12^h 50$		10,75	
Temps écoulé.	$0^h 18$	Eau évaporée.	1,01	
Par décimètre carré en une heure..............				0^{gr}58

Température 20°,3, psychromètre 45°,5, vent d'ouest.

II. Observations pendant la nuit :

			Poids des feuilles.	Surface.
			gr	cq
23 mai à.....	$7^h 00^m$ soir		4,44	444,9
24 mai à.....	$5^h 30$ matin		4,31	
Temps écoulé.	$10^h 30$	Eau évaporée.	0,13	
Par décimètre carré en une heure...........				0^{gr},003

Température 15°, psychromètre 80°, ciel couvert, vent d'ouest.

III. 31 mai :

			Poids de la feuille.	Surface.
			gr	cq
A...........	$5^h 45^m$ matin		3,220	568,8
A...........	$6^h 15$		2,945	
Temps écoulé.	$0^h 30$	Eau évaporée.	0,275	
Par décimètre carré, en une heure............				0^{gr},205

Température 17°,4, psychromètre 66°, ciel nuageux, air calme.

IV. 31 mai :

		Poids de la feuille.	Surface.
Au soleil	9h 10	4gr,320	243cq,8
»	9h 37	4,100	
Temps écoulé..	0h 27 Eau évaporée.	0,220	

Par décimètre carré en une heure............ 0gr,205

Température 20°,6, psychromètre 53°, air calme.

V. 31 mai :

Au soleil............................ 11h.42
» .... 12. 7 soir.
Temps écoulé......................... 0.25

Poids de la feuille....... 4gr,350 Surface.. 333cq,8
» 3,730
Eau évaporée........... 0,220
Par décimètre carré en une heure............ 0gr,445
Température 22°,4, psychromètre 56 degrés, ciel pur, vent d'ouest très-fort.

VI. 31 mai :

A l'ombre............................ 3h.00m
» 3.20
Temps écoulé......................... 0.20

Poids de la feuille....... 4gr,560 Surface.. 429cq,8
» 4,330
Eau évaporée........... 0,230
Par décimètre carré en une heure............ 0gr,153
Température, 25°,0, psychomètre 56 degrés, ciel couvert, calme.

VII. 31 mai :

A.................................. 5h.54m
» 6.10
Temps écoulé......................... 0.16

Poids de la feuille.......	4gr,520	Surface..	330cq,4
»	4,420		
Eau évaporée...........	0,100		
Par décimètre carré en une heure.............			0,113

Température 19°,1, psychromètre 69°, ciel nuageux, calme.

Observation faite pendant la nuit :

1er juin, soir..........................	6h.00m
2 juin, matin..........................	6.00
Temps écoulé..........................	12.00

Poids de la feuille.......	4gr,420	Surface..	330cq.
»	4,200		
Eau évaporée...........	0,220		
Par décimètre carré en une heure.............			0,006

Température 13°,4, psychomètre 84 degrés.

2 juin, à l'ombre :

A....................................	7h.30m matin
»	9.20
Temps écoulé..........................	1.50

Poids de la feuille.......	5gr,490	Surface..	435cq,8
»	4,950		
Eau évaporée...........	0,540		
Par décimètre carré en une heure.............			0,067

Température 14°1, psychromètre 89 degrés, vent nord-ouest.

Observations faites pendant la nuit :

9 juin..............................	7h.00m soir.
10 juin..............................	5.45 matin.
Temps écoulé.....	10.45

Poids de la feuille....... 3,930 Surface.. 312cq
» 3,610

Eau évaporée........... 0,320
Par décimètre carré en une heure..... 0,010
Température 14°,8, psychromètre 76 degrés.

20 juin, au soleil...................... 8h.45m
» 9.12

Temps écoulé......................... 0 27

Poids de la feuille....... 5gr,050 Surface.. 331cq,9
» 4,550

Eau évaporée........... 0,500
Par décimètre carré en une heure............. 0,328

Température 18°,6, psychromètre 56 degrés, ciel pur, vent d'est faible.

20 juin, au soleil :
» A.................... 11h.30m
» A.................... 11.45

Temps écoulé........................ 0.15

Poids de la feuille....... 5gr,750 Surface.. 263cq,0
» 5,300

Eau évaporée........... 0,450
Par décimètre carré en une heure............. 0,684

Température 20°,2, psychromètre 47°, ciel pur, vent d'est très-fort.

20 juin, au soleil...................... 4h.15m
» 5.05

Temps écoulé......................... 0.50

Poids de la feuille....... 4gr,900 Surface.. 240cq.
» 4,520

Eau évaporée........... 0,380

Par décimètre carré en une heure............. 0,190

Température 22°,8, psychromètre 63°, vent N.-E. assez fort.

20 juin à l'ombre........................			9h.15m
»			9.30
Temps écoulé........................			0.15
Poids de la feuille.......	5gr,270	Surface..	332cq,4
»	5,520		
Eau évaporée..........	0,200		
Par décimètre carré en une heure.............			0,240

Température 18°,6, psychromètre 80 degrés.

21 juin, au soleil....................			11h.33m
»			11,50
Temps écoulé....................			0,17
Poids de la feuille......	5gr,990	Surface..	332cq,5
»	5,690		
Eau évaporée...........	0,300		
Par décimètre carré en une heure............			0gr,318

21 juin, au lever du soleil :

» A....................			5h.52m
» A....................			6.08
Temps écoulé....................			0.16
Poids de la feuille.......	5gr,520	Surface..	276cq,8
»	5,230		
Eau évaporée...........	0,290		
Par décimètre carré en une heure.............			0,393

22 juin à l'ombre, pendant la pluie, le cep étant sous un abri :

Matin..............................	7h.30m
Midi..............................	12.48 soir.
	5.18

Poids de la feuille.......	5gr,410	Surface..	292cq,1
»	5,330		
Eau évaporée...........	0,080		
Par décimètre carré en une heure.............			0,005

Température 13°,7; psychromètre 100, vent d'ouest très-fort.

Observation faite pendant la nuit:

22 juin...........................	8h.45m soir.
23 juin...........................	5.55 matin.
Temps écoulé......................	9.10

Poids de la feuille.......	5gr,540	Surface..	298cq,8
»	5,450		
Eau évaporée...........	0,090		
Par décimètre carré en une heure............			0,003

Température 14°,0, psychromètre 80 degrés, vent sud-ouest très-fort.

A partir du 22 juin 1866, le vent souffla du sud-ouest; sa force augmenta graduellement; le 26, c'était un ouragan, des arbres furent déracinés, brisés. Les feuilles desséchées pendaient sur la branche; les plantes herbacées souffrirent encore davantage. Les feuilles des topinambours, de betteraves, étaient flétries. Seule, la vigne avait résisté. Cette circonstance d'une sécheresse aussi intense donna lieu à une observation intéressante: plusieurs feuilles séparées du cep furent fixées sur la tige au moyen d'une pince. En moins d'une heure, elles devinrent tellement sèches que l'on pouvait les pulvériser en les froissant dans la main, tandis que les feuilles attachées au cep conservèrent leur *souplesse, leur fraîcheur;* on peut dès lors juger de la quantité d'eau qu'elles recevaient du sol, pour être maintenues en cet état.

Le 26 juin, à 2 heures :

Température à l'ombre pendant l'ouragan... 20°,4
Psychromètre.......................... 39,0

L'air était très-sec sans doute, mais c'est surtout à la rapidité de son renouvellement, à la force du vent, qu'il faut attribuer la grande dessiccation éprouvée par les feuilles, lorsque la séve n'arrivait pas assez rapidement dans la plante pour remplacer l'eau évaporée.

Résumé des observations faites sur la transpiration des feuilles de la vigne.

Dates et heures.		Eau transpirée par décimètre carré en 1 heure.	Température.	Psychromètre.	Remarques.
Au soleil :					
18 mai 1865,	midi......	0,580	20°,3	45°,5	Vent d'ouest.
31 »	6h matin...	0,205	17,4	66,0	Calme.
31 »	9h matin...	0,200	20,6	53,0	Calme.
31 »	midi	0,446	22,4	56	Vent d'O. très-fort.
20 juin,	5h matin...	0,180	14,8	76	Calme.
20 »	9h matin...	0,328	18,6	56	Vent d'est faible.
20 »	midi......	0,684	20,2	47	Vent d'est t.-fort.
20 »	4h soir.....	0,190	22,8	63	Vent N.-E.
21 »	midi......	0,383	20,2	50	Vent N.-E. fort.
22 »	6h matin...	0,393	22,8	46	Vent N.-E. fort.
A l'ombre :					
31 mai	3h soir.....	0,153	25,1	56	Calme.
31 »	6h soir.....	0,113	19,1	69	Ciel nuageux, calme.
2 juin	8h matin...	0,007	14,1	89	Vent N.-O.
20 »	9h matin...	0,240	18,6	80	Vent E. faible.
22 »	10h matin...	0,005	13,7	100	Vent d'O., pluie.
Pendant la nuit :					
23 mai,	»	0,003	15,0	80	Ciel couv., v. d'O.
31 »	»	0,006	13,4	84	Vent N.-O.
9 juin,	»	0,009	18,4	73	Vent N.-O. fort.
22 »	» ...	0,003	14,0	80	Vent S.-O. fort.

Je mets à la suite de ce tableau quelques observations faites sur des feuilles cueillies sur la même vigne, l'année 1868.

Dates et heures des observations.	Eau transpirée par décimètre carré des feuilles en 1 heure.	Température.	Psychromètre.	Remarques.
21 juillet, 2^h à l'ombre....	0,14	18°,3	57°	
3^h à l'ombre....	0,27	20,0	45	
27 juillet, 10^h à l'ombre...	0,11	15,6	66	Ciel couvert.
30 » 1^h à l'ombre....	0,09	15,7	73	»
31 » 7^h mat. à l'ombre.	0,06	13,0	81	»
2 août, 6^h mat. à l'ombre.	0,01	11,0	96	»
» midi au soleil.....	0,34	12,0	90	
5 août, 7^h mat. au soleil..	0,21	13,4	89	Vent d'O., ciel nuag.
» 7^h mat. à l'ombre..	0,09	13,4	89	» »
» 8^h soir au soleil...	0,57	14,3	75	
» 2^h soir à l'ombre..	0,13	14,3	75	
» 5^h soir à l'ombre..	0,08	12,0	90	
4 sept., 10^h mat. à l'ombre.	0,12	18,6	79	
» 10^h mat. à l'ombre.	0,12	18,6	79	

Comme moyenne on a pour l'eau transpirée par 1 décimètre carré de feuilles de vigne du même cep :

Par 15 observations au soleil.......	0gr,3554
Par 15 observations à l'ombre......	0,1119
Par 4 observations pendant la nuit..	0,0052

Transpiration des feuilles de houblon.

I. Sur la limite d'une houblonnière établie au bord de la Saüer, au pied du Liebfrauenberg, on a coupé, à la base, deux tiges enroulées sur la même perche. Leurs extrémités furent introduites dans l'eau d'une jauge, le 30 juin 1869.

Exposé à.....	9h.10m matin.	Eau dans la jauge.	2000cc
Retiré à.....	3.58 soir.	»	1615
Temps écoulé.	6.48	Eau disparue....	385

Température.............................. 25°
Psychromètre.............................. 60
Air calme.

La surface des feuilles (les deux côtés du limbe) étant de $2^{mc},92$, on trouve pour l'eau transpirée par décimètre carré, en une heure, $0^{gr},194$.

Le ciel était sans nuages, mais on remarquera que, sur un pied touffu de houblon, la plus grande partie des feuilles, ne recevant pas directement la lumière du soleil, fonctionnent, en réalité, à l'ombre.

II. Dans l'intérieur de la houblonnière, on a coupé deux tiges enroulées à la même perche. Les sections des tiges ont été placées dans une jauge le 1er juillet 1869.

Surfaces des feuilles				$3^{mq},2$
Exposé à	$9^{h}.17^{m}$ matin.	Eau dans la jauge.		2000^{cc}
Retiré à	5.14 soir.	»		1590
Temps écoulé.	6.48	Eau disparue		410
Eau transpirée par décimètre carré en une heure.				$0^{gr},189$
Température				$20^{\circ},5$
Psychromètre				62,0

Air calme.

III. Les observations ont été reprises lors de la cueillette des cônes, en septembre.

Les extrémités inférieures de deux tiges ont été plongées dans la jauge :

Le 19 à	$1^{h}.44^{m}$	Eau dans la jauge.	1000^{cc}
» à	5.14	»	389
Temps écoulé.	3.30	Eau disparue	611
Température			$14^{\circ},3$
Psychromètre			60,0

Calme.

Poids des feuilles	840^{gr}
» des cônes	770
» des tiges	737

La surface des feuilles et des tiges était de $9^{mq},52$. Il n'a pas été possible d'évaluer celle des cônes.

On trouve pour l'eau transpirée par décimètre carré, en une heure............................ $0^{gr},183$

Ces observations donnent bien le poids de l'eau ayant pénétré dans la tige, mais elles n'indiquent pas celui que les feuilles ont perdu; il est vraisemblable qu'elles en ont réellement laissé échapper plus qu'elles n'en ont reçu de la jauge. Quant à l'eau évaporée à la surface, seule la balance pouvait permettre d'en fixer la quantité éliminée au soleil, puisque dans une houblonnière les plants sont généralement à l'ombre.

IV. 27 septembre, au soleil : à..............			$11^{h}.06^{m}$
» à..............			11.36
Temps écoulé............................			0.30
Poids de la feuille.............	$1^{gr},81$	Surface.	170^{cq}
»	1,47		
Eau évaporée.................	0,34		
Par décimètre carré, en une heure...........			$0^{gr},382$
27 septembre, à l'ombre, à.............. ...			$11^{h}.10^{m}$
» » à.................			11.40
Temps écoulé..........................			0.30
Poids de la feuille...........	$1^{gr}.50$	Surface.	$122,5^{cq}$
»	1.35		
Eau évaporée...............	0.15		
Par décimètre carré, en une heure.............			$0^{gr},24$
A 11 heures, température....................			$20^{o},8$
psychromètre....................			68,0

Les feuilles détachées des tiges dépensent donc par la transpiration beaucoup plus d'eau qu'il n'en monte par l'aspiration. Il est vrai que dans la houblonnière elles ne sont pas dans des conditions aussi favorables à l'évapora-

tion. Néanmoins la perte pourrait être assez forte pour affecter leur fraîcheur, si durant l'obscurité, alors que la transpiration est à peu près nulle, la plante n'accumulait pas l'eau que les feuilles émettent pendant le jour.

Cherchons maintenant à évaluer ce que transpirait une vigne du Liebfrauenberg, durant les mois de juin, juillet et août, alors que les ceps étaient en pleine vigueur. Les feuilles sur lesquelles ont porté les expériences dont les résultats ont été consignés avaient été recueillies sur une treille en plein vent, dirigée de l'est à l'ouest, d'une longueur de 38 mètres sur une hauteur de 1 mètre, présentant par conséquent au midi une surface de 38 mètres carrés. Par des mesures prises sur plusieurs points, on a trouvé que les feuilles garnissant un espace de 1 mètre carré offraient une surface simple de $1^{mq},76$, soit pour les deux faces du limbe $3^{mq},52$. La surface évaporatoire de la treille était par conséquent de 134 mètres carrés.

A l'époque des observations :

La durée du jour était de................	15 heures.
La durée de la nuit de..................	14 »

Les feuilles d'une vigne, même par un ciel découvert, ne sont jamais, toutes à la fois, exposées au soleil. Il en est une notable partie placée à l'ombre. On peut, je crois, supposer que, dans le cas le plus général, la moitié au moins n'est pas éclairée par la lumière directe, d'où il résulterait que la transpiration de 1 mètre carré de feuilles en une heure, dans la journée, irait au plus à $23^{gr},4$ d'eau.

A l'obscurité, l'eau transpirée en une heure par mètre carré n'a pas dépassé $0^{gr},5$. Les surfaces totales des feuilles de la treille étant de 134 mètres carrés, on aurait pour la quantité d'eau évaporée en vingt-quatre heures :

En 15^{h} de jour..........................	$47^{kg},03$
En 14 de nuit..........................	0,97
En 24	48,00

La treille en plein vent laisserait donc sortir 48 kilogrammes en vingt-quatre heures, un jour de soleil. Par un temps couvert la transpiration n'irait pas au delà :

	kg
Pendant le jour, de	22,61
Pendant la nuit, de	0,97
	23,58

Transpiration des feuilles de betterave dite Globe jaune.

Je résumerai les observations faites le 18 juillet 1866 :

		Poids de la feuille.	Surface.
	h m	gr	cq
I. Au Soleil à....	10.45	8,00	188,8
»	11.00	7,78	
II. A l'ombre....	5.22	10,27	386,5
»	5.55	9,90	
III. La nuit.....	7.30	7,17	238,4
19 juillet........	5.55	6,00	

	Eau évaporée déduite des pesées.	Eau transpirée par décimètre carré en une heure.	Thermomètre.	Psychromètre.
	gr	gr	o	o
I. Au Soleil...	0.22	0,466	31,8	33
II. A l'ombre..	0.37	0,174	31,0	43
III. Nuit.....	1.17	0,050	18,2	86

Il peut être curieux de rechercher l'eau renfermée dans l'organisme des plants de betteraves occupant un hectare à l'époque de l'arrachage.

Dans le globe jaune on a dosé :

	Dans 100 de racines.	Dans 100 de feuilles.
Matière sèche...	12.2	11.2
Eau..........	87.8	88.8
	100.0	100.0

Le 15 septembre, sur 1 hectare emblavé, on a compté 18224 plants.

Par diverses pesées, on a trouvé dans un plant :

Racines....	1500gr		
Feuilles...	640	Surface...	1mq,93

La totalité des plants sur 1 hectare pesaient...				39000kg
Ayant : racines..	27300kg	renfermant eau...		23969
» feuilles...	11700	»	»	10389
Eau engagée dans les plants d'un hectare.....				34358

La surface double de feuilles d'un plant moyen serait, d'après le poids, 2 mètres carrés.

Surface rapportée à l'hectare, 36000 mètres carrés environ.

En adoptant pour l'eau transpirée par mètre carré de feuilles en 1 heure la moyenne des observations, 23 grammes, soit par 24 heures 552 grammes, on aurait pour l'eau que pourront transpirer en un jour les 36000 mètres carrés de feuilles à l'époque de leur plus grand développement, 20000 kilogrammes. Ce chiffre est sans doute beaucoup trop élevé, par la raison que les jours pluvieux, par un temps couvert, la transpiration est certainement inférieure à celle déduite de quelques expériences, mais il établit, et c'est là le point intéressant, que la masse de l'organisme contiendrait, et bien au delà, l'eau que la transpiration pourrait dissiper en vingt-quatre heures.

L'eau entrant dans la constitution des plants de betteraves a évidemment pour origine le sol d'où elle a été amenée surtout par la transpiration des feuilles. On ne se fait pas généralement une idée de l'énorme volume de liquide séquestré par certaines cultures. Pour fournir l'eau indispensable à la végétation, la terre doit donc en renfermer des quantités considérables. Hales a posé et résolu la question par des moyens bien simples ; je le citerai textuellement « afin de voir combien la terre contient d'humidité,

et pour jauger les réservoirs de la nature contre la sécheresse de l'été et les provisions qu'elle a mises dans le sein de la terre pour fournir à la grande dépense qu'elle est obligée de faire pour la production et l'entretien des végétaux » ([1]).

Le 31 juillet, Hales fit enlever successivement, à partir de la surface, dans le sens vertical, 3 pieds cubiques de terre, qu'il exposa à l'air jusqu'à ce que cette terre devînt poudreuse et assez sèche pour être impropre à la végétation.

	liv onces		liv onces
Le 1er pied cubique a pesé...	104.4 $\frac{1}{3}$	perdit en séchant...	6.11
Le 2e » » ...	106.6 $\frac{1}{2}$	» » ...	10.0
Le 3e » » ...	111. $\frac{1}{3}$	» » ...	8.8

D'après ces pesées on aurait, à partir de la superficie du terrain, jusqu'à la profondeur :

		kg
De $0^{m},3$	pour l'eau d'un mètre cube de terre...	103
De $0^{m},3$ à $0^{m},6$	» » ...	166
De $0^{m},6$ à $0^{m},9$	» » ...	136

Admettant pour l'hectare 9000 mètres cubes de terre attaquable par la charrue, en y comprenant le sous-sol, il se trouverait dans le sol, en juillet, 1215 mètres cubes d'eau, et, en prenant pour le mètre cube de terre 1300 kilogrammes, on arriverait à une teneur en eau libre de 8 à 13 pour 100.

Des pesées faites en Alsace ont donné au printemps 12 pour 100 d'eau, dans la terre légère et fertile du Liebfrauenberg. Il s'agit ici d'une terre ameublie et fort éloignée du maximum d'imbibition, cas dans lequel les terres arables se chargent de très-fortes quantités d'eau, surtout quand elles sont riches en humus ; il en est, par exemple, qui en retiennent jusqu'à 50 pour 100. Cette eau libre, évaluée

([1]) HALES, *Statique*; traduction, p. 40.

([2]) Le pied cube anglais égale $28^{dq},36$.

par Hales, concourt à la végétation, parce qu'elle n'est pas engagée dans une combinaison minérale : c'est pour les plantes une réserve d'autant plus assurée que le terrain a plus de profondeur. C'est ainsi que l'humidité du sous-sol, et des zones mêmes qui lui sont inférieures, s'élevant par imbibition, par capillarité, abreuve la superficie de la terre et préserve les cultures des extrêmes sécheresses. Il y a plus, dans un sol ameubli, par l'effet du refroidissement nocturne, la vapeur émise par les couches sous-jacentes se condense sur les racines dans des limites très-restreintes sans doute, et les mouille à la manière de la rosée.

Transpiration des feuilles de châtaignier.

Surface 207 centimètres carrés.

			Poids de la feuille.
	h m		gr
I. 31 août 1867, soleil à...	9.34	matin	1,68
» à...	10.34		1,52
Temps écoulé............	1.0	Eau évaporée	0,16
II. A l'ombre à...........	9.30		1,73
» à..........	10.30		1,65
	1.00		0,08

Eau transpirée par décimètre carré en une heure.

I. 0,08 } Température 20 degrés, psychromètre 60 degrés,
II. 0,04 } ciel très-nuageux, air calme.

Deux observations faites au commencement d'août, sur des feuilles attenant à une branche, donnèrent pour l'eau transpirée par décimètre carré en une heure :

I. Au Soleil... 0,55 } Température 26 degrés, psychromètre 45 degrés, vent d'est
II. A l'ombre.. 0,16 } assez fort.

A la fin d'août on abattit un châtaignier âgé de 35 ans. On profita de cette circonstance pour mesurer la surface des feuilles, qu'on trouva de 130 mètres carrés sur un côté du limbe, soit 260 mètres carrés pour la superficie totale [1].

Le châtaignier avait commencé à verdir le 1er avril, il fut abattu le 31 août. Les feuilles que l'on avait comptées et mesurées s'étaient développées en cinq mois ou 152 jours; leur développement en surface simple avait donc été en moyenne par vingt-quatre heures de $\frac{130^{mq}}{122} = 0^{mq},855$.

La majeure partie des feuilles sur un arbre aussi touffu sont presque toutes à l'ombre; dans cette condition, l'évaporation étant de 10 grammes d'eau par mètre carré en une heure, on aurait pour la transpiration de l'arbre en $10^{h}45^{m}$

---

[1] Pour mesurer les feuilles on les divisa en huit catégories ayant à peu près la même surface.

Le nombre était 19252, pesant ensemble 22825 grammes.

Les surfaces du limbe étaient :

	mc
Première catégorie	4,72
Deuxième catégorie	24,01
Troisième catégorie	4,15
Quatrième catégorie	4,65
Cinquième catégorie	28,25
Sixième catégorie	20,74
Septième catégorie	24,93
Huitième catégorie	18,92
Surface totale	130,37

Pour le poids moyen de chaque feuille, on a $\frac{22825}{19252} = 1^{gr},1337$.

Pour le poids des feuilles développées en vingt-quatre heures,

$$\frac{22825}{152} = 150^{gr},165.$$

Pour le poids du mètre carré de feuilles, $\frac{22825}{130} = 174^{gr},81$.

Poids à très-peu près égal à celui des feuilles isolées sur lesquelles on fait les expériences sur la transpiration. Les feuilles pesaient, en effet, de $1^{gr},68$ à $1^{gr},73$ par décimètre carré.

de jour, 5 octobre, 107^{gr},5 par mètre carré, et en prenant pour surface les deux côtés du limbe, 260 mètres, 28 litres d'eau. Ce serait là un minimum, puisqu'il est des feuilles qui ne sont pas à l'ombre.

On a réuni en un tableau l'ensemble des observations sur la déperdition d'eau éprouvée par les feuilles exposées à l'air. La transpiration est rapportée à ce qu'elle aurait été pendant une heure pour une surface de 1 décimètre carré au soleil, à l'ombre, à l'obscurité; on s'est borné à en présenter un résumé dans lequel on n'a pas cru devoir introduire les résultats fournis par les branches feuillues, ces observations, dans ce cas, ayant été trop prolongées. Pour faire ressortir l'importance des expériences exécutées à la lumière diffuse, je répéterai qu'à un instant quelconque de la journée, même par un ciel sans nuage, les feuilles d'une plante herbacée, et à plus forte raison les feuilles d'un arbre, ne sont jamais toutes à la fois éclairées directement par les rayons solaires. Aussi, comme mon père l'a dit dans un de ses Mémoires, partout, dans les forêts, c'est surtout à l'ombre que s'accomplissent les phénomènes de la vie végétale; sous l'équateur, par exemple, il n'y a réellement que les feuilles rigides et redressées qui, à certains moments de la journée, reçoivent le soleil sur toute leur surface.

Transpiration des feuilles, par heure, pour une surface de 1 décimètre carré. (Moyennes.)

Noms des plantes.	Exposition.	Eau transpirée.	Thermomètre à l'ombre.	Psychromètre.
		gr	o	o
Topinambour .	Soleil.	0,70	25	42
» .	Ombre.	0,16	20	58
» .	Jour et nuit.	0,32	22	60
» .	Nuit.	0,05	17	71
Vigne	Soleil.	0,36	19	60
»	Nuit.	0,005	15	77

Noms des plantes.	Exposition.	Eau transpirée.	Thermomètre à l'ombre.	Psychromètre.
		gr	o	o
Houblon	Soleil.	0,38	21	68
»	Ombre.	0,22	17	71
Châtaignier...	Soleil.	0,31	26	45
» ...	Ombre.	0,10	22	60
Marronnier...	Soleil.	0,54	26	46
» ...	Ombre.	0,08	22	67
Polonia......	Soleil.	0,22	23	84
»	Ombre.	0,08	23	84
Catalpa......	Soleil.	0,21	24	47
»	Ombre.	0,09	18	68
Mûrier blanc..	Soleil.	0,52	19	78
» ..	Ombre.	0,08	19	78
Platane......	Ombre.	0,10	18	59
Chêne......	Ombre.	0,10	23	64
Noyer.......	Ombre.	0,05	21	80
Poirier......	Soleil.	0,29	26	79
Pommier.....	Ombre.	0,09	24	75
Pêcher......	Ombre.	0,13	23	77
Sapin.......	Ombre.	0,14	25	48
Oranger....	Soleil.	0,15	22	59
»	Ombre.	0,08	24	76
Laurier-cerise.	Soleil.	0,24	26	65
» .	Nuit.	0,01	20	78
Laurier-rose..	Soleil.	0,30	22	60
» ..	Ombre.	0,12	22	60
Laurier-sauce.	Soleil.	0,06	22	48
» .	Ombre.	0,02	18	85
Lilas........	Soleil.	0,34	20	65
»	Ombre.	0,13	20	65
Houx (jeune).	Soleil.	0,30	17	56
Houx.......	Ombre.	0,08	13	57
Framboisier..	Ombre.	0,13	19	80
Lierre.......	Soleil.	0,05	8	78
»	Ombre.	0,025	15	84
»	Nuit.	0,00	12	90.

Noms des plantes.	Exposition.	Eau transpirée.	Thermomètre à l'ombre.	Psychromètre.
		gr	°	°
Hortensia....	Ombre.	0,10	26	76
Asclepiada ...	Ombre.	0,25	21	59
Cactus op....	Soleil.	0,49	22	48
»	Ombre.	0,05	17	94
Agave........	Soleil.	0,20	21	49
»	Ombre.	0,07	21	49
Betterave.....	Ombre.	0,19	31	43
»	Nuit.	0,05	18	86
Menthe......	Ombre.	0,25	22	33
»	Nuit.	0,04	13	78
Boussingaultia.	Soleil.	0,70	27	35
» .	Ombre.	0,20	25	50
Oignon	Soleil.	0,48	21	72
»	Ombre.	0,04	21	72
Pervenche.. .	Soleil.	0,39	26	56
»	Ombre.	0,29	23	84
Tabac.......	Ombre.	0,17	20	75
Convolvulus..	Ombre.	0,22	22	58
Haricot nain..	Ombre.	0,14	22	63
Maïs........	Soleil.	0,31	21	59
»	Ombre.	0,09	15	60
»	Nuit.	0,02	8	61
Avoine......	Soleil.	0,26	27	46
»	Ombre.	0,12	27	46
»	Nuit.	0,06	21	54
Concombre...	Soleil.	0,74	26	40
» ...	Ombre.	0,45	26	40
» ...	Nuit.	0,01	20	88
Choux.......	Ombre.	0,25	24	81
Colrave......	Ombre.	0,27	24	81

L'intensité de la transpiration varie naturellement suivant la proportion d'eau contenue dans les feuilles, proportion qui est loin d'être la même dans le courant de la journée; elle change d'après la température, l'état hygro-

métrique, le calme ou l'agitation de l'atmosphère. Voici les différences qu'on a constatées lorsque les observations ont été assez nombreuses.

La variation dans le poids de l'eau transpirée en une heure, pour une surface de feuille de 1 décimètre carré, a été :

Noms des plantes.	Exposition.	Eau transpirée.
		gr gr
Topinambour	Au soleil.	De 1,12 à 0,23
»	A l'ombre.	De 0,16 à 0,04
Vigne	Au soleil.	De 0,68 à 0,18
»	A l'ombre (1).	De 0,27 à 0,06
Marronnier......	Au soleil.	De 0,64 à 0,33
»	A l'ombre.	De 0,30 à 0,11
Platane	Au soleil.	De 0,14 à 0,07
Laurier-cerise....	Au soleil.	De 0,30 à 0,20
»	A l'ombre.	De 0,10 à 0,05
Menthe	Au soleil.	De 0,82 à 0,33
Maïs............	Au soleil.	De 0,40 à 0,24
»	A l'ombre.	De 0,11 à 0,07
Châtaignier......	A l'ombre.	De 0,10 à 0,09
Lilas..........	A l'ombre.	De 0,16 à 0,10
Mûrier blanc.....	A l'ombre.	De 0,08 à 0,05
Chêne	A l'ombre.	De 0,06 à 0,13
Oranger.........	A l'ombre.	De 0,09 à 0,15
Catalpa	A l'ombre.	De 0,04 à 0,10
Boussingaultia....	A l'ombre.	De 0,12 à 0,09
Pervenche.......	A l'ombre.	De 0,29 à 0,39
Concombre......	A l'ombre.	De 0,37 à 0,52

Je placerai ici des observations de M. Risler, sur quelques-unes des feuilles figurant dans le tableau ci-dessus. Les différences sont quelquefois assez prononcées, ce qui tient

(1) En ne faisant pas entrer dans la moyenne deux observations faites le 21 juin et le 2 août, la première pendant qu'il pleuvait, l'appareil étant à l'abri de la pluie; la seconde par un temps très-humide, le psychromètre marquait 100 degrés.

vraisemblablement à ce que les résultats ont été obtenus par un autre procédé et dans d'autres conditions météorologiques [1].

Eau transpirée par heure et par décimètre carré de surface foliaire.

Choux	gr 0,25	A	gr 0,90
Pommier	0,23		
Maïs	0,16		
Avoine	0,14	A	0,50
Vigne	0,12		
Chêne	0,06		
Sapin	0,05		

Les feuilles exposées à l'air, par cela même qu'elles ne reçoivent plus de séve ascendante en quantité suffisante, perdent plus ou moins de leur consistance; l'effet produit est d'ailleurs différent, suivant les espèces végétales. Ainsi les feuilles de la vigne, du platane dont l'eau de constitution est de 66 pour 100, en perdant $\frac{12}{100}$ de leur poids, ne changent pas visiblement d'apparence. Il n'en est plus de même pour des feuilles moins rigides; une perte de $\frac{16}{100}$ devient manifeste par un commencement de flétrissure, elles se fanent. C'est ce qu'on observe non-seulement sur les herbacées, mais sur les feuilles des arbres, tels que le catalpa, le polonia; la flétrissure cesse aussitôt que la séve vient à affluer.

La transpiration à l'ombre est, comme on l'a vu, bien moins prononcée qu'au soleil. J'ajouterai que pendant les premiers moments elle paraît être proportionnelle à la durée de l'exposition : c'est du moins ce que semblent établir des expériences faites le 16 septembre 1867 sur une feuille de Polonia; détachée de l'arbre à 9 heures du

(1) RISLER, *Sur l'évaporation du sol et des plantes*, 1871.

matin, elle pesait 2gr,29. Après l'observation, par une dessiccation opérée à l'étuve chauffée à 100 degrés, elle a laissé 0gr,695 de matières fixes et renfermait par conséquent, au moment de la cueillette, 1gr,595 d'eau, soit 69,27 pour 100.

Une feuille d'une dimension égale, prise sur la même branche, au même instant, à 9 heures, fut suspendue à l'ombre et pesée à plusieurs reprises. Voici les poids enregistrés :

Durée de l'exposition.	Poids de la feuille.	Eau contenue dans la feuille au moment de la pesée.	Eau perdue depuis le commencemt de l'expérience.	Eau perdue exprimée en centièmes de l'eau initiale.	Eau perdue pendant chaque exposition.	Eau perdue rapportée à une exposition de 30m de durée.	Température.	État hygrométrique.
h	gr	gr	gr	gr	gr	gr	°	°
0,0	2,29	1,595					14,7	76
0,30	2,25	1,555	2,04	0,51	0,04	0,04	14,8	75
0,30	2,22	1,525	0,07	4,39	0,03	0,03	15,4	71
1,0	2,12	1,425	0,17	10,66	0,10	0,05	17,6	84
1,0	2,06	1,365	0,23	14,42	0,06	0,03	17,8	66
1,0	1,96	1,265	0,33	20,69	0,10	0,05	17,7	61
1,0	1,91	1,215	0,38	23,82	0,05	0,025	16,8	63
1,0	1,87	1,175	0,42	26,33	0,04	0,220	15,8	64
1,0	1,82	1,125	0,47	29,47	0,05	0,025	9,2	86
17,0	1,32	0,625	0,97	60,81	0,50	0,015	11.8	86

Pendant les premières heures, de 9 heures du matin à 2 heures de l'après-midi, les quantités d'eau transpirées ont été sensiblement les mêmes pour des temps égaux, jusqu'à ce que les 24 centièmes de l'eau constitutionnelle aient été dissipés. A partir de la sixième heure la transpiration a diminué. La feuille retenait l'eau avec plus de force. Il en résulte que la transpiration déterminée sur une feuille isolée par deux pesées exécutées à de courts intervalles doit représenter à fort peu près ce qu'elle aurait été si cette feuille fût restée sur la plante.

Il peut paraître surprenant qu'une feuille où il entre de 70 à 80 pour 100 d'eau, et dont quelquefois l'épaisseur ne dépasse pas $\frac{1}{10}$ de millimètre, retienne ce liquide avec assez

de force pour n'en laisser s'échapper à l'ombre que 4 à 5 centigrammes dans une heure pour une surface d'un décimètre carré, bien que la température atteigne et dépasse même 26 degrés, et que l'état hygrométrique de l'atmosphère soit fort éloigné du point de saturation. Dans de semblables conditions un décimètre carré de papier mouillé suspendu à l'air serait sec en quelques instants. Si les feuilles ne se dessèchent qu'avec lenteur, c'est qu'elles sont enveloppées d'un tissu épidermique qui modère singulièrement l'évaporation. Aussi est-ce à l'absence de ce tissu qu'il faut attribuer la prompte dessiccation des plantes aquatiques quand on les sort de l'eau. Il m'a semblé intéressant de mesurer ce pouvoir modérateur de l'épiderme.

Le 22 septembre 1867, on a choisi sur un *cactus opuntia* deux articles de même surface; à l'un on a enlevé l'épiderme.

Exposition à l'ombre :

	Poids du cactus.	
	Avec l'épiderme.	Sans l'épiderme.
	gr.	gr.
A 11h.38m matin.......	11,33	7,14
A 4.38 soir........	11,18	4,97
En 5.00 .... Eau évaporée.	0,15	2,17
Eau évaporée par heure...	0,03	0,434

Ainsi, à surface égale, le cactus sans épiderme a perdu quatorze fois et demie autant d'eau que le cactus qui n'en était pas dépouillé. La surface simple des cactus était de 23 centimètres carrés (surface des deux côtés : 46 centimètres carrés). La transpiration du cactus avec son épiderme a eu lieu à raison de 0gr,065 par heure et par décimètre carré. Quant à la transpiration du cactus privé d'épiderme, il fut impossible de la ramener à ce qu'elle aurait été par décimètre carré et par heure, par la raison que le volume

de l'article avait considérablement diminué; de 23 centimètres carrés, la surface simple était réduite à 15 centimètres carrés.

	Temp. de l'air.	Psychromètre.
	o	o
A 3 heures	17,4	94
A 4 heures	17,8	59

Le cactus est resté exposé jusqu'au 25 septembre.

	Avec épiderme.	Sans épiderme.
	gr.	gr.
Le 22 septembre, à $4^h 38^m$..	11,18	4,97
Le 25 septembre, à $4^h 38^m$..	10,78	1,71
En 72 heures, eau perdue...	0,40	3,26
Par heure	0,0055	0,045
Par heure et par décim. carré.	0,012	»

On voit quel obstacle l'épiderme apporte à la transpiration. C'est ce qui explique pourquoi un fragment de plante grasse conserve si longtemps sa vitalité. Ainsi, le 2 octobre, le cactus portant son épiderme pesait encore $9^{gr},95$; en sept jours il avait diminué de $1^{gr}23$, il possédait toujours la faculté de décomposer l'acide carbonique. Le cactus sans épiderme, à la même date, ne pesait plus que $0^{gr},5$; et, bien qu'ayant conservé une teinte légèrement verte, il ne fonctionnait plus. C'est parce qu'ils sont protégés par un tissu épidermique peu perméable que les fruits échappent à une dessiccation rapide, l'évaporation accomplie à leur superficie étant extrêmement faible. On en jugera par les expériences que je vais faire connaître.

I. Prune Quetsch, 17 août 1869. Surface : 57 centimètres carrés.

	Poids.	
	gr	
Exposée à l'ombre, à midi	60,15	Température : 15°.
» à $6^h 30^m$, soir.	59,95	Psychromètre : 70°.
En $6^h 30^m$, perte	0,20	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},054$.

II. Prune de reine-Claude ayant son épiderme; surface : $38^{cq},5$. Exposée à l'ombre.

	Poids.	
	gr	
Le 27 août, à $2^h 37^m$, soir....	23,29	Température : 14°.
Le 28 août, à $8^h 25^m$, matin...	22,70	Psychromètre : 73°.
En $17^h 40^m$, perte........	0,59	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},086$.
Le 26 août, à $6^h 30^m$ soir.......	22,30	
En $9^h 50^m$, perte..........	0,40	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},106$.
Le 29 août, à $8^h 29^m$, matin.....	21,92	
En $13^h 53^m$, perte.........	0,38	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},071$.

Prune de reine-Claude dépouillée d'épiderme. Surface : $35^{cq},55$. Exposée à l'ombre :

	Poids.	
	gr	
Le 27 août, à $2^h 20^m$, soir.......	20,31	Température : 14°.
Le 28 août, à $8^h 20^m$, matin ...	16,49	Psychromètre : 71°.
En 18 heures, perte........	3,82	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},63$.
Le 28 août, à $6^h 35^m$, soir.	14,52	
En $10^h 15^m$, perte....... ..	1,97	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr} 58.
Le 29 août, à $8^h 23^m$ matin......	13,175	Par heure et par décimètre carré : $0^{gr},29$.

La perte éprouvée par la prune de reine-Claude à l'état normal a été, pendant $41^h 31^m$, de $0^{gr},087$ par heure et par décimètre carré de surface.

La perte éprouvée par la reine-Claude dépouillée d'épiderme a été en moyenne, en quarante-deux heures, de $0^{gr},50$ par heure et décimètre carré. La perte a naturellement diminué à mesure que l'exposition se prolongeait et l'on remarquera qu'elle fut, à la même température et au même

état hygrométrique, environ six fois plus forte pour la prune sans épiderme.

I. Pomme exposée à l'ombre :

Température ..... 15°,0 Psychromètre.... 74°,0
A l'état normal, surface.......... .... 103^{cq},2

	Poids.	
	gr	
10 octobre 1869, à 10^{h} mat.	70,75	
11 octobre 1869, à^{h} 10 mat.	70,635	
En 24 heures, perte.....	0,115	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr},005
13 octobre à 10^{h} mat......	70,600	
En 48 heures, perte.....	0,035	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr},0007
2 novembre, à 10^{h} mat.....	68,17	
En 480 heures, pertes....	2,43	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr},005

A la fin des observations : température........ 14°,0
» psychromètre....... 75,0

II. Pomme dépouillée de son épiderme, exposée à l'ombre.

Surface.................................. 97^{cq},3

	Poids.	
	gr	
10 octobre, 10 heures matin.	66,75	
11 octobre, 10 heures matin.	60,275	
En 24 heures, pertes.....	6,475	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr},277
13 octobre, 10 heures matin.	59,37	
En 48 heures, perte.....	0,905	Par heure et par décimètre carré : 0^{gr},020

Durant les premières vingt-quatre heures l'eau perdue par la pomme pelée a été 55 fois plus forte qu'avec la pomme ayant sa pelure.

Pendant quatre cent quatre vingts heures d'exposition la perte par la pomme ayant son épiderme a été assez régulière, à peu près $0^{gr},04$ à $0^{gr},05$ par heure et par décimètre carré. La pomme pelée, au contraire, a d'abord subi une perte considérable qui a diminué rapidement.

C'est un fait établi d'ailleurs par mes recherches sur l'osmose et l'endosmose des feuilles, des fruits et des racines que le tissu épidermique ne laisse passer, par la transpiration, que de la vapeur aqueuse émanant cependant des solutions plus ou moins sucrées renfermées dans le parenchyme. En effet, après une transpiration assez prolongée pour que l'eau de constitution soit réduite aux deux tiers de son poids initial, on n'aperçoit pas à la surface de la feuille, du fruit, de la racine, aucune trace de matières concrètes, à moins qu'il n'y ait eu déchirure ou altération (1). J'ai eu récemment l'occasion de constater l'absence des principes sucrés à la superficie de grains de raisin suspendus à l'air depuis trois mois, quoique le jus remplissant les cellules en contînt plus de 0,07 au commencement de la dessiccation. Les grains de raisin étaient ridés; en les lavant avec soin à l'aide d'un pinceau de blaireau, l'eau de lavage ne détermina aucune réduction en la chauffant avec la liqueur cuivrique. La perte qu'une feuille subit en transpirant amoindrit l'énergie de ses fonctions; en effet, il résulte d'observations faites par mon père que l'aptitude à décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière baisse au fur et à mesure que les feuilles abandonnent de leur eau de constitution. Voici quelques-uns des résultats obtenus avec des feuilles de laurier-rose, introduit dans de l'air atmosphérique contenant de l'acide carbonique :

I. Feuille renfermant : eau...............	0,60
Gaz acide carbonique décomposé.............	$16^{cc},00$

(1) J. Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 360.

II. Feuille ne renfermant plus que : eau	0,36
Gaz acide carbonique décomposé............	$11^{cc},00$
III. Feuille ne renfermant plus que : eau	0,29
Gaz acide carbonique décomposé............	$0^{cc},00$

La feuille II avait perdu les 0,40 de l'eau initiale et la feuille III les 0,52.

Les feuilles, quand elles ne reçoivent pas une quantité de séve ascendante capable de remplacer l'eau éliminée durant la transpiration, perdent de leur consistance; l'aspect qu'elles prennent alors est fort différent selon les espèces végétales. Si chez les unes il suffit d'une perte de $0^{gr},16$ de l'eau constitutionnelle pour commencer à se flétrir, il en est d'autres qui restent rigides en éprouvant une perte beaucoup plus forte. L'état que prend une feuille exposée à l'atmosphère dépend, d'un côté, de la facilité avec laquelle elle laisse échapper l'eau et, de l'autre, du plus ou moins de rapidité dans l'ascension de la séve. Mais il n'y a pas ordinairement simultanéité d'intensité dans les deux fonctions, et cela est concevable si l'on considère que la température, l'état hygrométrique de l'air, le vent agissent d'une manière très-prononcée sur l'évaporation sans influencer notablement le mouvement ascensionnel de la séve. Aussi la proportion d'eau dans les feuilles doit-elle varier et varie-t-elle en effet dans le cours de la journée, ainsi qu'on a pu le reconnaître dans une série d'expériences faites en août 1869, consistant à marquer, sur un même rameau, trois feuilles aussi semblables que possible. On en pesait une à 7 heures du matin, les deux autres à 3 heures et à 8 heures du soir; après les pesées, chaque feuille était séchée à l'étuve chauffée à 100 degrés. Voici les résultats, les feuilles étant ramenées à une surface de 1 décimètre carré :

Plantes.	Heures des pesées.	Feuilles ramenées à une surface de 1 décimètre carré. Poids des feuilles.	Matières fixes.	Eau.	Dans 100 grammes de feuilles. Matières fixes.	Eau.
	h	gr	gr	gr		
Boussingaultia..	7 matin	5,32	0,28	5,04	5,26	94,74
» ..	3 soir	5,53	0,40	5,13	7,23	92,77
» ..	8 soir	5,91	0,38	5,53	6,43	93,57
Vigne.	7 matin	1,28	0,43	0,85	33,59	61,41
»	3 soir	1,56	0,55	1,01	35,25	64,75
»	8 soir	1,75	0,57	1,18	32,57	67,43
Concombre. ...	7 matin	2,47	0,52	1,95	21,05	78,95
» ...	3 soir	2,65	0,63	2,02	23,78	76,23
»	8 soir	2,43	0,53	1,90	21,81	78,19
Cerise....... ..	7 matin	3,82	1,62	2,15	42,41	57,59
»	3 soir	3,63	1,60	1,97	45,72	54,28
»	8 soir	3,81	1,48	2,33	38,84	61,16

Les feuilles désignées pour les pesées avaient des dimensions à très-peu près égales, cependant on ne saurait affirmer qu'elles aient eu une identité absolue de composition; on peut voir que le matin elles renfermaient plus d'eau, qu'au milieu du jour la proportion diminuait ensuite pour revenir le soir à ce qu'elle était au lever du soleil.

Dans les conditions où l'expérience a été faite, la terre et l'atmosphère étaient assez humides; il faisait peu de vent. Lorsque le sol est desséché, ce qui coïncide presque toujours avec la sécheresse et l'agitation de l'air, il arrive que les feuilles ne récupèrent pas, pendant la nuit, l'eau qu'elles ont perdue dans le jour. Elles restent penchées vers la tige; leur vitalité est comme suspendue jusqu'à l'arrivée de la pluie. C'est là, du reste, une étude que j'aborderai, lorsque j'aurai terminé d'exposer ce qui est relatif à la transpiration.

§ III. — *Transpiration des feuilles par l'un et l'autre côté du limbe.*

Dans ce qui précède, on a considéré comme surface évaporatoire la surface totale d'une feuille, c'est-à-dire la somme des deux surfaces opposées. On a bien ainsi la

quantité de vapeur aqueuse émanée d'une feuille, mais on ne distingue pas celle émise par chaque côté du limbe. Chez la plupart des feuilles, la surface supérieure, celle tournée vers le ciel, est plus lisse, d'un vert plus foncé, porte moins de stomates que la face dirigée vers la terre. Les feuilles ainsi constituées ont une position à peu près horizontale, tandis que, lorsqu'elles sont pourvues de stomates en nombre à peu près égal sur les deux faces, comme cela a lieu pour les graminées, leur port est presque vertical.

On est tout naturellement porté à croire que la transpiration devait être plus forte par le côté pourvu de perforations, établissant une communication plus directe de l'air extérieur avec le parenchyme.

La question a été abordée, d'abord indirectement, par Charles Bonnet, après qu'il eut reconnu, avec Calendrini, « que les feuilles des arbres, comme celles des *herbes*, sont toujours dirigées de façon que leur surface supérieure regarde le ciel ou l'air libre ; l'inférieure, la terre ou l'intérieur de la plante ; que la surface supérieure est ordinairement lisse et lustrée, sans nervures saillantes ; que la surface inférieure est, au contraire, pleine de petites aspérités, ou garnie de poils courts ; que ses nervures ont du relief ; que sa couleur est toujours plus pâle que celle de la surface supérieure, qui n'a que peu ou point de lustre [1]. »

Charles Bonnet pensait que « des différences aussi frappantes avaient une fin », et, d'après les idées assez confuses de l'époque sur la nutrition des végétaux, il considérait la surface inférieure des feuilles comme « destinée à pomper la rosée qui s'élève de la terre » ; aussi Bonnet ne se préoccupe-t-il pas de la transpiration, il cherche uniquement à établir qu'une feuille en contact avec l'eau en absorbe plus par sa face inférieure que par sa face supérieure.

---

(1) CHARLES BONNET, *Recherches sur l'usage des feuilles.*

Il posait « sur de l'eau plusieurs feuilles d'une même espèce, de façon que les unes fussent humectées par leur surface supérieure, les autres par leur surface opposée. » L'absorption était mesurée par la diminution du volume du liquide. Des dispositions adoptées par Ch. Bonnet, il ressort clairement qu'il mesurait à la fois les effets de deux phénomènes distincts, puisque l'absorption de l'eau par la surface d'une feuille répondait naturellement à l'évaporation accomplie à la face opposée. Les résultats, du reste, n'eurent rien de bien saillant. Pour les herbacées, les feuilles vécurent à peu près aussi longtemps en absorbant l'eau par l'une ou l'autre face.

Les feuilles des arbres, si l'on en excepte les lilas et les trembles, absorbèrent par leur face inférieure plus d'eau que par leur face supérieure ([1]).

Ch. Bonnet déduit de ces observations que « les plantes tirent l'humidité par leurs feuilles ; qu'il y a une étroite communication entre ces feuilles ; que cette communication s'étend à tout le corps de la plante ; que l'on peut dire que les végétaux sont plantés dans l'air, à peu près comme ils le sont dans la terre ; que les feuilles sont aux branches ce que le chevelu est aux racines ; que c'est surtout à l'aide de leurs feuilles que les plantes nées dans un territoire ingrat ne laissent pas d'y faire de grands progrès, les rosées, les brouillards et les pluies leur fournissant d'abondantes nourritures, et dont elles perdent d'autant moins qu'elles ont plus de bouches préparées pour la recueillir. De là vient encore que, dans certaines contrées, les rosées suffisent presque seules pour l'entretien des plantes ([2]). »

Une fois admis que la rosée était absorbée par la surface inférieure des feuilles, Ch. Bonnet fut conduit à supposer que le phénomène opposé à l'absorption, la transpiration,

---

([1]) Charles Bonnet, *Usage des feuilles.*

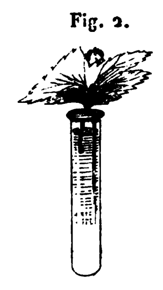
([2]) *Ibid.*

avait lieu, principalement par la surface supérieure, « très-propre à la faciliter par son extrême poli, par l'absence de poils, d'aspérités ».

Ainsi chaque côté du limbe de la feuille d'une plante ligneuse aurait une fonction spéciale : l'un, d'absorber l'eau météorique ; l'autre, de la laisser échapper après avoir retenu les matériaux fertilisants qu'elle pouvait contenir.

Il est curieux de voir un observateur aussi sagace faire une large part à l'intervention de la rosée dans la nutrition végétale, et cela pour justifier la fonction importante qu'il attribuait à la face inférieure des feuilles. Pour vérifier si les surfaces se comportaient réellement ainsi, Ch. Bonnet plongeait, dans des tubes remplis d'eau, le pétiole des feuilles de même espèce, de même dimension (*fig.* 2) ; il enduisait

Fig. 2.



les feuilles d'huile d'olive, les unes sur leur surface supérieure, les autres sur leur surface inférieure ; d'autres feuilles n'étaient pas enduites. On mesurait l'évaporation par l'abaissement du niveau du liquide dans le tube. Puisque la face supérieure était principalement destinée à la transpiration, les feuilles enduites d'huile sur cette face devaient moins transpirer que celles enduites d'huile sur la face opposée ; or il arriva précisément le contraire : sur vingt et une espèces, le marronnier d'Inde fut la seule dont les feuilles huilées sur la face supérieure aspirèrent moins d'eau, ou, si l'on veut, transpirèrent moins que lorsqu'elles étaient huilées sur la face inférieure.

Les feuilles du rosier, de la vigne du Canada en aspirèrent à peu près la même quantité, quels que fussent les côtés huilés. Les feuilles des autres espèces aspirèrent toutes davantage, lorsque c'était la face supérieure qui avait été enduite d'huile.

Les feuilles des plantes herbacées se comportèrent de la même manière. Ch. Bonnet en conclut, contrairement à sa prévision, que « la surface inférieure des feuilles n'est pas moins destinée à la transpiration qu'à la nutrition ». Il aurait dû conclure, car ses expériences semblaient le prouver, que cette face inférieure est surtout destinée à la transpiration.

Au point de vue de l'étude de la transpiration, les expériences de Ch. Bonnet furent faites dans des conditions peu favorables, dans un appartement clos, dont l'air était probablement peu éloigné du point de saturation, et à une température à peu près constante. La durée de l'observation était d'ailleurs trop prolongée pour supposer que l'eau disparue dans les tubes eût toujours pénétré par le pétiole en quantité suffisante pour remplacer l'eau évaporée. En effet, les expériences rapportées dans la première partie de ce travail montrent que, si l'on eût observé non pas dans une chambre fermée, mais en plein air, par conséquent dans des conditions de température et d'état hygrométrique fort variables, l'eau n'aurait certainement pas monté assez vite du tube dans la feuille pour remplacer l'eau dissipée. Sans doute la lenteur avec laquelle l'eau parcourt le pétiole immergé n'est pas manifeste sur des feuilles rigides telles que celles du noyer, du cerisier, du pommier, du laurier, du lierre, etc., mais elle le devient sur des feuilles molles, flexibles, à mince épiderme. L'insuffisance du pétiole pour amener l'eau dans le parenchyme est promptement accusée. Une feuille de concombre, d'*Helianthus,* de mauve, placée dans de telles conditions, ne tarde pas à être fanée, même à l'ombre, surtout si l'air est sec et agité. Alors le volume

d'eau disparue dans la jauge ne représente plus, à beaucoup près, le volume de l'eau que la plante a transpirée. On a insisté ailleurs sur ce que dans maintes conditions météorologiques, alors même que le sol est très-humide, l'eau, tout en parvenant dans les racines, dans les tiges, dans les pétioles, n'y pénètre pas en quantité suffisante pour fournir à l'évaporation des feuilles : je reviendrai, d'ailleurs, sur cette question intéressante.

Il y avait donc lieu, selon moi, de reprendre les expériences de Ch. Bonnet. On a déterminé comparativement la transpiration à la surface inférieure et à la surface supérieure d'une même feuille, en faisant usage de la balance. Le côté du limbe que l'on voulait empêcher de transpirer était recouvert de suif préalablement maintenu en fusion à 130 degrés, pour en expulser l'eau ou les matières volatiles. On l'appliquait sur la feuille quand la température ne dépassait plus celle de l'air.

La feuille ayant un côté recouvert, on la pesait après l'avoir mise dans une boîte en métal. On fit d'abord quelques essais pour savoir si le suif s'opposerait à la transpiration, et l'on reconnut, non sans surprise, que l'enduit gras n'était pas un obstacle absolument infranchissable à la vapeur aqueuse; au moins on put se convaincre qu'une feuille recouverte de suif sur toute sa superficie éprouve néanmoins une légère perte quand elle reste exposée à l'air libre. Voici quelques pesées :

Feuilles enduites de suif sur les deux côtés.

	Durée de l'exposition.	Poids.	Surface.	Perte.	Perte par décimètre carré.
		gr	cc	gr	gr
Laurier-cerise.....	1 heure au soleil.	3,18	100	0,015	0,015
»	1 heure au soleil.	3,105	101	0,020	0,020
»	1 heure au soleil.	5,45	195	0,010	0.005
Lilas.............	1 heure au soleil.	1,73	103	0,020	0,019
Laurier-cerise.....	1 heure à l'ombre.	5,07	137	0,010	0,007
Marronnier......	1 heure à l'ombre.	1,47	212	0,020	0,007
Châtaignier.......	1 heure à l'ombre:	3,61	217	0,030	0,014

Ainsi, les feuilles enduites de suif ont perdu de leur poids. La perte est réelle; on ne saurait l'attribuer à quelques principes volatils ou à une combustion du corps gras, car le poids d'une lame de laiton d'un décimètre carré recouvert de suif, suspendue au soleil pendant une heure, n'a pas varié. Néanmoins, dans les pesées exécutées sur des feuilles dont une partie de la surface était sequestrée, on n'a pas cru devoir introduire de correction. On opérait sur deux feuilles semblables, cueillies au même moment, l'une, par exemple, ayant l'*envers* sous le suif : la transpiration alors n'avait lieu que par l'endroit. L'autre feuille était enduite sur l'endroit pour que la transpiration se fît par l'envers. Dans quelques cas, pendant qu'on mesurait l'évaporation sur chacun des côtés, on la mesurait aussi simultanément sur une feuille entière ne portant pas d'enduit gras, pour voir si la somme des quantités d'eau transpirées par l'envers et par l'endroit différerait de la quantité d'eau transpirée par la totalité d'une feuille dont les deux côtés resteraient libres. Enfin, pour atténuer une cause d'erreur provenant de ce que deux feuilles de même dimension, de même âge, pourraient renfermer des proportions distinctes d'eau, on a quelquefois comparé sur une feuille unique la transpiration de chacun des côtés du limbe, en la divisant en deux parties symétriques, suivant le sens de la nervure principale.

Voici les observations faites pendant le mois d'août :

Date de l'observation.	Feuilles.	Surface exposée à l'air.	Durée de l'exposition.	Eau évaporée par l'envers.	Eau évaporée par l'endroit.	Eau évaporée par la somme.	Psychromètre.	Température.	Heure de l'exposition.
		cc	h m	gr	gr	gr	o	o	h m
1866. Août 6.	Laurier-rose.......	44,8	0.39	0,110	0,016	0,126	19,0	65,0	11.30 au soleil.
1867. Août 2.	»	25,0	2.16	0,195	0,010	0,205	22,1	58,0	2.00 »
» 3.	Laurier-cerise....	51,0	1.54	0,103	0,049	0,152	19,0	67,0	10.30 à l'ombre.
» 4.	»	78,0	2.32	0,142	0,043	0,185	18,0	65,0	10.00 au soleil.
1866. Août 8.	Lilas...........	29,0	1.00	0,200	0,029	0,229	17,6	66,0	9.30 »
1867. Août 4.	»	52,0	2.50	0,214	0,073	0,287	19,2	68,0	9.30 à l'ombre.
1866. Août 16.	Marronnier.......	138,0	1.00	0,210	0,040	0,250	25,0	76,0	10.00 »
1867. Août 4.	»	74,0	1.44	0,170	0,035	0,205	18,6	80,0	11.10 au soleil..
» 18.	»	42,0	1.50	0,055	0,010	0,065	24,8	67,0	1.30 »
» 9.	Châtaignier........	104,0	1.22	0,145	0,082	0,227	21,0	60,0	3.00 »
1866. Août 19.	»	108,0	1.00	0,080	0,025	0,105	20,0	75,0	9.00 à l'ombre.
1867. Août 13.	Vigne...........	86,0	1.10	1,060	0,100	1,160	20,0	60,0	3.30 au soleil.
» 18.	»	42,0	1.40	0,135	0,055	0,185	23,0	68,0	2.30 à l'ombre
» 4.	Platane...........	131,0	2.42	0,165	0,080	0,140	17,3	70,0	10.00 »
» 29.	»	141,0	1.50	0,075	0,040	0,115	18,0	60,0	10.15 »
» 4.	Framboisier.......	37,0	2.30	0,145	0,045	0,190	18,6	80,0	12.00 »
» 4.	Haricot nain.......	75,0	1.29	0,275	0,142	0,317	18,9	60,0	midi »
» 19.	»	35,0	2.20	0,120	0,080	0,200	25,5	76,0	3.00 »
» 7.	Mûrier blanc......	63,0	1.11	0,085	0,040	0,125	21,0	60,0	1.30 »
» 19.	Hortensia..........	116,0	1.50	0,305	0,130	0,430	25,6	76,0	2.30 »
» 9.	Chêne............	92,5	1.18	0,108	0,035	0,143	20,9	59,0	2.40 »
» 19.	»	53,0	1.60	0,101	0,055	0,156	26,0	69,0	3.35 »
» 9.	Noyer............	100,0	1.16	0,080	0,050	0,130	21,0	80,0	3.15 »
» 19.	Poirier...........	14,0	2.35	0,155	0,055	0,210	25,6	79,0	2.15 »

Date de l'observation.	Feuilles.	Surface exposée à l'air.	Durée de l'exposition.	Eau évaporée par l'envers.	Eau évaporée par l'endroit.	Eau évaporée par la somme.	Psychromètre.	Température.	Heure de l'exposition.
		cc	h m	gr	gr	gr	°	°	h m
1867. Août 19.	Pommier.	41,0	2.40	0,150	0,045	0,195	24,0	75,0	11.40 à l'ombre.
» 12.	Oranger.	66,0	2.00	0,185	0,028	0,213	22,0	59,0	10.30 au soleil.
» 18.	»	31,5	1.20	0,080	0,013	0,093	24,5	76,0	2.15 »
» 17.	Topinambour.	20,5	1.20	0,030	0,015	0,045	20,2	76,0	10.00 »
» 19.	Houx.	15,0	6.51	0,140	0,055	0,195	24,5	76,0	De midi à 6 h., au soleil.
» 9.	Catalpa.	195,0	1.60	0,325	0,115	0,440	22,2	59,0	2.00 au soleil.
» 9.	Maïs.	165,0	2.00	0,350	0,445	0,795	22,5	60,0	3.30 »
» 11.	Boussingaultia.	120,0	1.00	0,385	0,315	0,700	22,0	59,0	4.00 »
» 11.	Convolvulus.	144,0	0.35	0,290	0,077	0,367	22,0	58,0	4.00 »
» 19.	»	32,0	1.56	0,690	0,136	0,726	25,5	79,0	2.00 »
» 12.	Asclépiade.	233,0	2.11	1,710	0,860	2,170	21,1	59,0	11.00 »
» 14.	Pêcher.	43,0	1.00	0,060	0,015	0,075	22,0	75,0	4.00 »
» 18.	»	25,5	1.00	0,030	0,020	0,050	18,0	92,0	7.30 à l'ombre.
» 4.	Lierre.	79,0	3.15	0,085	0,025	0,110	18,1	71,0	10.00 »
» 14.	Pervenche.	31,5	1.00	0,150	0,035	0,185	23,0	84,0	11.00 »
» 15.	»	20,0	0.50	0,110	0,020	0,130	25,5	56,0	11.30 »
» 17.	Tabac.	116,0	1.13	0,300	0,175	0,475	20,0	75,0	10.00 »
» 19.	Topinambour.	71,5	1.00	0,545	0,415	0,960	26,0	69,0	11.00 »
» 18.	Betterave.	144,0	2.00	0,692	0,510	1,202	19,3	88,0	8.30 »
» 19.	Choux.	105,0	3.32	1,250	0,630	1,880	23,5	81,0	11.00 »
» 19.	Colrave.	105,0	3.22	1,250	0,675	1,930	23,5	81,0	11.30 »
» 15.	Concombre.	72,0	1.00	0,420	0,320	0,752	23,0	56,0	10.00 »
» 19.	Cerisier.	32,0	0.53	0,070	0,020	0,072	23,0	77,2	10.00 »

Les différences entre la transpiration accomplie sur chaque côté des feuilles ont été plus fortes au soleil qu'à l'ombre. En éliminant le laurier-rose et le maïs, dont les observations ont quelque chose d'anormal, on trouve, pour le lilas, la vigne, le poirier, l'oranger, le topinambour, le houx, le catalpa, la boussingaultia, le convolvulus, l'asclépiade, le pêcher, que l'eau transpirée par l'endroit des feuilles est à la transpiration par l'envers :: 1 : 4,3.

En prenant une moyenne des observations à l'ombre, l'eau transpirée par l'endroit et l'envers des feuilles aurait été dans le rapport de 1 : 2,4. La transpiration a été à peu près la même sur les deux côtés du limbe, pour :

	Au soleil.	A l'ombre.
Le marronnier	5,2	4,8
Le maïs	0,8	0,8
La pervenche	5,5	4,3

Dans quelques expériences on a comparé la somme des quantités d'eau évaporée sur chacun des côtés de la feuille pris isolément à l'évaporation accomplie, sur une feuille entière de même dimension. Voici les résultats :

	Somme de l'eau transpirée par chaque côté.	Eau transpirée par la feuille entière.	Différences.
Laurier-rose	0,205	0,205	0,000
Laurier-cerise	0,152	0,112	0,040
Laurier-cerise	0,185	0,128	0,057
Lilas	0,229	0,170	0,095
Marronnier	0,205	0,185	0,020
Châtaignier	0,105	0,080	0,025
Vigne	1,160	1,085	0,075
Framboisier	0,185	0,165	0,020

Si la transpiration d'une même feuille dans un espace de temps égal est trouvée plus forte quand on la déduit d'observations faites sur un seul côté du limbe, cela peut

tenir à ce que la vapeur émise n'a qu'une issue : quoi qu'il en soit, il résulte de cette série d'expériences que, dans les mêmes circonstances de température et d'état hygrométrique de l'air, la transpiration est généralement plus forte par l'envers que par l'endroit d'une feuille.

§ IV. — *Rapport de la surface évaporatoire des feuilles à la surface absorbante des racines.*

Dans les conditions normales, l'eau que les feuilles transpirent est remplacée par celle que les racines puisent dans le sol. Pendant la journée la transpiration est souvent assez énergique pour que la séve ascendante n'arrive pas assez rapidement dans le parenchyme. Les feuilles abandonnent alors une partie de leur eau de constitution : c'est ce qui a lieu par les effets combinés de la chaleur, de la sécheresse et du vent. Lorsqu'il survient un ralentissement dans l'évaporation par suite du refroidissement ou du calme de l'atmosphère, dans la nuit, ou par un ciel couvert, par un brouillard, les feuilles récupèrent bientôt l'eau qu'elles ont perdue, parce que les racines ne cessent de fonctionner que lorsque tout l'organisme est en quelque sorte saturé d'humidité, état qui ne peut se maintenir que si la terre fournit autant d'eau qu'il en sort par la transpiration.

Lorsqu'une branche détachée de l'arbre, ou une tige portant des rameaux, mais dont on a coupé les racines, est mise dans l'eau, dans de la terre humectée, la transpiration feuillue a lieu d'abord comme sur un végétal entier; toutefois la restitution de l'eau transpirée se fait avec une telle lenteur que bientôt les feuilles se dessèchent et meurent, la durée de leur vitalité dépendant de l'eau approvisionnée dans la tige.

En effet, une branche, une tige isolée offre une grande différence avec une plante complète dans leur contact avec la terre humide. L'eau, pour arriver dans l'organisme, pé-

nètre, dans le premier cas, par une section de peu d'étendue superficielle, tandis que, dans le second cas, alors que les racines interviennent, la surface absorbante est considérable et diffère infiniment moins de la surface des feuilles. Ainsi Hales a trouvé qu'un *Helianthus* ayant, hors de terre, une surface feuillue de 39 pieds carrés, avait des racines présentant une surface de 15 à 16 pieds carrés. Le rapport de ces surfaces était donc :: 1 : 2,4. Un chou ayant une surface de feuilles de 19 pieds carrés présentait une surface de racines de 1 à 2 pieds. L'aire de la section des tiges était :

Pour l'*Helianthus*.................. 1 pouce carré.
Pour le choux...................... $\frac{1}{4}$ de pouce.

Le rapport existant entre l'étendue superficielle des organes souterrains et celle des organes aériens d'une plante, c'est-à-dire la relation entre la surface absorbante enfouie dans la terre et la surface évaporatoire, doit donc être pris en considération.

Les racines, quel que soit leur mode de fonctionner, doivent puiser d'autant plus d'eau dans le sol qu'elles sont plus développées, et l'inaptitude de la section d'une tige à une absorption, même momentanée, pourrait bien dépendre en partie du peu de surface qu'elle présente à l'eau ou à la terre humectée. Une expérience que Perrault fit à l'occasion d'une vive discussion sur l'analogie du mouvement de la séve dans les arbres avec la circulation du sang chez les animaux montra que, dans certaines limites, un organe suffisamment développé remplit en quelque sorte une des fonctions des racines. Hales soutenait qu'il n'y avait pas de circulation dans les plantes et que les expériences entreprises pour la prouver établissaient simplement l'existence d'un mouvement rétrograde d'une partie de la séve parvenue au sommet du végétal; il répéta toutefois l'expérience de Perrault sur des branches de cerisier, de groseillier, de pommier, portant chacun deux rameaux

feuillus, dont l'un plongeait dans un vase plein d'eau, tandis que l'autre restait en dehors.

Les branches suspendues dans l'air furent promptement fanées; celles, au contraire, ayant un rameau submergé conservèrent leur vigueur : le groseillier pendant onze jours, la vigne, le pommier durant plusieurs semaines, « d'où il est clair, dit Hales, que, soit par la quantité d'eau que la transpiration doit dissiper en onze jours et que les feuilles doivent tirer pour conserver leur verdeur, soit par la consommation de l'eau dans les vaisseaux, les rameaux avaient tiré toute cette quantité à travers les feuilles du rameau plongé dans l'eau ».

La seule conséquence que Hales déduisit fut « combien il est probable que les végétaux tirent la pluie et la rosée surtout dans la saison sèche ([1]). »

Sans doute, il en résultait la preuve de la perméabilité des feuilles, mais il paraîtra singulier que Hales ne fût pas frappé du fait principal, à savoir que les feuilles du rameau submergé, eu égard à la forte proportion d'eau qu'elles avaient introduite dans le rameau qui ne l'était pas, s'étaient comportées comme des racines.

Charles Bonnet aussi avait reconnu qu'une ou plusieurs feuilles maintenues dans l'eau *pouvaient nourrir,* ce sont ses expressions, une ou plusieurs autres feuilles appartenant à la même brachiole. Or on a vu maintes fois, dans le cours de ce travail, qu'en se bornant à plonger dans l'eau la section d'une branche ou un pétiole, les feuilles exposées à l'air se fanaient rapidement. Il est donc permis d'attribuer la plus longue durée de leur existence, dans les conditions de l'expérience de Perrault, à la faculté d'absorption des feuilles submergées. Les feuilles tenues à l'air, même dans ces conditions, ne restent vertes, il est vrai, que pendant un temps limité, mais on ne doit pas oublier que, si

---

([1]) HALES, *Statique des végétaux*, Ch. IV, t. I, p. 101.

elles eussent appartenu à une plante entière dont les racines plongeaient dans de l'eau pure, elles ne se seraient pas mieux conservées, par la raison que ce liquide, amené soit par le concours des racines, soit par le concours des feuilles, ne renfermerait pas les principes fertilisants répandus dans la terre et que, par conséquent, malgré le carbone qu'elles tireraient de l'atmosphère, une plante placée dans une telle situation finirait par succomber.

L'expérience de Perrault est capitale lorsqu'on l'envisage à ce point de vue que des feuilles submergées déterminent l'ascension de l'eau dans une branche quand leur surface approche de la surface des feuilles exposées à l'air et faisant partie de la même branche. Cette expérience a semblé assez intéressante pour être répétée en faisant intervenir la balance, et cela d'autant mieux qu'elle jette de la lumière sur cette question encore controversée : l'absorption de l'eau liquide par les parties vertes des végétaux.

Observation faite sur le platane et sur le lilas.

I. On a choisi une jeune branche formée de deux rameaux A et B (*fig.* 3).

On rapportera les observations sur le platane.

La surface des feuilles de A maintenues dans l'eau était de 2024 centimètres carrés.

La surface des feuilles de B exposées à l'air était de 1933 centimètres carrés.

Le flacon contenant l'eau était bouché par un liége ayant une entaille sur le bord pour laisser passer la tige.

Le 27 septembre, à 7 heures du soir, l'appareil établi dans le jardin pesait	4090^{gr}
Le 28 septembre, à 7 heures du matin	4085
Eau évaporée en douze heures, la nuit	5
Par décimètre carré de feuille, en une heure	$0^{gr},021$

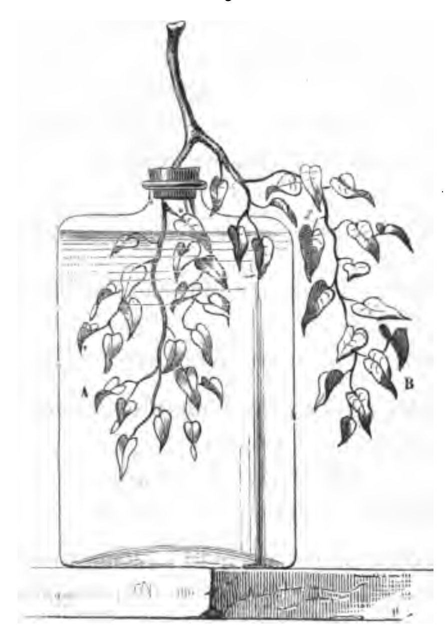
Le 28 au matin : température.................. $15^{\circ},8$
» psychromètre................ 91°
Air calme.

Le 28 septembre, à 7 heures du matin, appareil.. 4085^{gr}
» à $5^h 30^m$ du soir.............. 4028

Eau évaporée en $10^h 30^m$ au soleil............. 57
Par décimètre carré de feuille en une heure..... $0^{gr},30$

Le 28 septembre à 3 heures, température...... $16^{\circ},00$
» psychromètre..... 87
Air calme, ciel pur.

Fig. 3.



Le 28 septembre, à $5^h 30^m$ soir, appareil....... 4028^{gr}

Le 29 septembre, à $7^h 0^m$ matin.............. 4026

Eau évaporée en $13^h 30^m$ pendant la nuit....... 2
Par décimètre carré de feuille en une heure..... 0,008

Le 29 à 7 heures du matin : température........	15°,0
» psychromètre.........	90°
Air calme.	
Le 29 septembre, à 7 heures du matin, appareil..	4026 gr
Le 2 octobre, à 1 heure après midi............	3860
Eau évaporée en cinquante-quatre heures, le jour et la nuit..............................	166
Par décimètre carré en une heure.............	0gr,16
Température............................	12 à 15°
Psychromètre..........................	74 à 91°
Le 9 octobre à 9 heures du matin, appareil....	3694,5
Eau évaporée en 148 heures, jour et nuit.....	161,5
Par décimètre carré en une heure..............	0,04
Depuis le 29 septembre, le thermomètre vers le lever du soleil a indiqué...........................	5° à 7°
Le psychromètre de..................	80 à 90
A 2 heures, thermomètre..............	13 à 14
Psychromètre.........................	70 à 73
Vent d'est.	

Si l'on considère l'eau évaporée pendant la nuit comme nulle, on trouve pour la transpiration des feuilles de platane pendant la journée par décimètre carré en une heure :

Le 28 septembre.........................	0gr,30
Du 29 septembre au 2 octobre................	0,20
Du 2 au 9 octobre.........................	0,07

Les feuilles en contact avec l'air avaient conservé toute leur fraîcheur; la diminution constatée dans leur transpiration à partir du 29 septembre est expliquée, d'un côté, par l'abaissement de la température et l'accroissement de l'humidité de l'air.

L'eau de la jauge dans laquelle plongeaient les feuilles fonctionnant comme racines, puisqu'elles fournissaient

l'eau évaporée, avait gardé sa limpidité. Cependant, bien que les feuilles submergées présentassent une belle teinte verte et l'apparence qu'elles avaient avant leur submersion, elles étaient enduites d'une légère couche d'une matière visqueuse qu'on en détachait aisément par le frottement.

II. Dans une expérience faite sur des feuilles de betteraves attenant à la racine et dont une partie plongeait dans l'eau, tandis que l'autre était dans l'air (*fig.* 4), le résultat fut

Fig. 4.



bien différent ; on avait coupé, en C, le corps de la betterave. En un jour les feuilles placées à l'air furent toutes flétries ; le collet de la racine n'établissait pas une communication suffisante entre les feuilles submergées et celles qui ne l'étaient pas.

III. Afin de bien établir que dans l'expérience sur le platane la transpiration avait diminué par le fait du re-

froidissement de l'atmosphère ; on rapportera une série d'observations sur la vigne pendant laquelle on a suivi avec beaucoup d'attention les variations du thermomètre et du psychromètre.

Le 8 septembre 1868, un rameau fut plongé dans l'eau par sa base. La surface des feuilles submergées F était 15 décimètres carrés (*fig.* 5) ; celle de 16 feuilles maintenues hors

Fig. 5.



de l'eau 23 décimètres carrés. Un rameau semblable fut en même temps plongé dans l'eau par sa base, la section de la tige ayant 1 centimètre carré.

On plaça les appareils au soleil :

Le 8 septembre à $11^h 50^m$ du matin, l'appareil à feuilles immergées pesait..................	4443^{gr}
Le 9 septembre, à $5^h 30^m$ du matin.............	4420
Eau évaporée..............................	23

La transpiration nocturne est si faible en septembre qu'on peut la négliger et admettre pour la durée de l'exposition au jour 5h 40m ; par conséquent, on aurait pour l'eau transpirée par décimètre carré de feuille en une heure. 0gr,17

Le 8 septembre la température monta à.........	27°,4
Le psychromètre indiquait......................	60°
Le 10 septembre à 5h 30m du matin, le poids de l'appareil était..........................	1398gr
Eau évaporée le jour et la nuit depuis le 9 à la même heure..........................	22
Adoptant 12 heures pour la transpiration dans la journée, on a par décimètre carré en une heure.	0gr,08

Les feuilles se trouvaient en très-bon état. Tout au contraire, celles dont la section de la tige seule plongeait dans l'eau étaient flétries et pendantes ; par leur section d'un centimètre carré, il n'avait pas pénétré assez d'eau pour subvenir à la transpiration.

Voici les pesées faites à différentes époques. La perte de poids exprime l'eau évaporée par les feuilles en contact avec l'air, dont la surface totale (les deux côtés du limbe) était de 23 décimètre carrés au début de l'expérience. Cette eau ayant été absorbée par les feuilles submergées ayant une surface de 15 décimètres carrés, on a joint au tableau la température de l'air mesurée à l'ombre, et les indications psychrométriques.

			Eau évaporée.		Au lever du soleil.		Entre 2 et 3 heures.	
Dates.	Heures.	Poids de l'appareil.	Depuis la précédente pesée.	Par décimètre carré de feuilles en une heure.	Température.	Psychromètre	Température.	Psychromètre.
	h m	gr	gr	gr	°	°	°	°
Sept. 8	11.42	4443						
9	5.22	4420	23	0,170	24,0	41	27,4	39
10	5.30	4398	22	0,080	14,4	63	28,8	31
11	5.30	4375	23	0,083	13,5	82	28,2	34

Dates.	Heures.	Poids de l'appareil.	Eau évaporée. Depuis la précédente pesée.	Par décimètre carré de feuilles en une heure.	Au lever du soleil. Température.	Psychromètre.	Entre 2 et 3 heures. Température.	Psychromètre.
	h m	gr	gr	gr	o	o	o	o
12 (1)	5.30	4355	20	0,076	15,2	78	19,4	66
13	6.30	4334,5	20,5	0,072	12,2	79	19,9	50
14	6.30	4319,5	15,0	0,065	10,8	65	27,2	37
18	6.30	4218	101,5	0,097	9,7	72	22,2	36 (2)
19	3.30 (3) ap. midi.	4173	45,0	0,098	15,0	68	25,4	39
24	6.0 matin.	4108	65,0	0,079	16,0	78	21,0	57
Nov. 2	6.0 (4) matin.	4000	108,0	0,020	11,0	96	14,6	72

Jusqu'au 24 septembre, la transpiration des feuilles, si l'on en excepte la première observation, fut assez régulière ; à partir du 9, les températures minima et maxima, l'état hygrométrique de l'air ne présentèrent pas de grands écarts. Après cette date le vent d'ouest domina, le temps devint pluvieux. Il y eut de forts brouillards, des gelées blanches ; la température baissa notablement ; l'humidité se maintint assez près du maximum. La transpiration devait diminuer : c'est ce qui arriva. La pesée, faite le 2 novembre, ne donna plus qu'une évaporation de $0^{gr},02$ par décimètre carré en une heure. Les feuilles du rameau se comportèrent comme celle d'une vigne voisine en pleine terre ; elless supportèrent sans souffrir la forte chaleur et la sécheresse amenées par le vent d'est qui régna jusqu'au 19 septembre ; elles restèrent fermes, alors que les feuilles des betteraves de la grande culture étaient flétries. Même en plein soleil, les feuilles de l'appareil, exposées à l'air,

(1) Une feuille d'une surface de $115^{cq},1$ est détachée par accident. La surface exposée à l'air devient $21^{cq},85$.

(2) Moyenne des observations : vent d'est très-fort le 15 septembre.

(3) Un vent violent soufflant de l'ouest oblige à rentrer l'appareil.

(4) Une gelée matinale, survenue le 28 septembre, a fait tomber cinq feuilles ayant ensemble une surface de $9^{dq},65$. La surface évaporatoire a été ainsi réduite de $12^{dq},22$.

procuraient une sensation de fraîcheur à la main; le 20 septembre quelques-unes portaient des points jaunes que l'on voyait aussi sur les feuilles de la vigne en pleine terre. Le 26 septembre, il y eut un fort brouillard, elles prirent une teinte jaune, puis l'aspect automnal.

On était à l'époque de la chute des feuilles, le rameau en perdit plusieurs. Le 22 octobre, on mesura une jeune pousse et un bourgeon survenus depuis le commencement des observations. Cette feuille tardive avait une nervure de 55 centimètres. Quand on démonta l'appareil, deux jeunes feuilles, provenant du bourgeon, offraient une superficie de 50 centimètres carrés. Les feuilles submergées depuis deux mois étaient vertes et enduites d'une substance gluante, ainsi qu'on l'avait observé sur les feuilles immergées du platane. L'eau du flacon, devenue trouble, s'éclaircit bientôt en laissant déposer un sédiment.

En résumé, dans ces observations, les feuilles de l'appareil A en contact avec l'air ont transpiré à peu près comme elles l'eussent fait si le rameau qui les portait eût appartenu à une plante en pleine terre. Les feuilles submergées ont fonctionné comme surface absorbante à la manière des racines; elles présentaient, d'ailleurs, avec ces organes, cette analogie, que l'étendue de leur superficie différait peu de celle des feuilles exposées à l'atmosphère.

Dans deux autres expériences, en 1871, on se borna à constater la durée de la vitalité des feuilles sans mesurer leur transpiration.

I. Une pousse de laurier-cerise fut disposée de manière que les feuilles submergées eussent une surface égale à celles qui ne l'étaient pas. Les feuilles exposées à l'air se maintinrent en parfait état pendant quatre mois, de juin à octobre.

II. Un plant de topinambour, mis à ce régime, ne résista qu'alors que les feuilles plongées dans l'eau eurent une surface quatre fois aussi étendue que celles qui fonction-

naient à l'air libre. Lorsque l'insolation était forte, les feuilles placées à l'air se fanaient, mais elles se redressaient pendant la nuit. Quelques feuilles se développèrent au sommet de la tige. L'exposition dura trois mois, de juillet à septembre.

Comment les feuilles submergées introduisent-elles l'eau dans les feuilles du même rameau qui ne le sont pas? Est-ce par endosmose, est-ce par imbibition, par capillarité?

Ce qui semble évident, c'est que, pour que l'introduction se réalise, il faut qu'il n'y ait pas de solution de continuité entre l'épiderme de la surface absorbante et l'épiderme de la surface évaporatoire, ainsi qu'il arrive dans les conditions normales de la végétation où l'épiderme enveloppe la plante, depuis les feuilles jusqu'aux racines.

L'eau pénètre donc le tissu épidermique des feuilles submergées, de même qu'elle pénètre celui des racines, et, quoi qu'on ait dit, ce tissu possède à la fois la faculté absorbante et la faculté évaporatoire. Dans une feuille, le côté interne de l'épiderme en contact avec le parenchyme absorbe des liquides, et si la cuticule qui la recouvre ne les laisse pas suinter, si elle n'est pas mouillée à l'extérieur, elle offre néanmoins un libre passage à l'eau qui en émane à l'état de vapeur; en un mot, la cuticule prélève de l'eau en touchant un corps humide, et la cède a l'air ambiant quand il est à un état hygrométrique inférieur à 100 degrés du psychromètre.

§ V. — *Absorption de l'eau par la surface des feuilles.*

Dans la saison chaude, par un temps sec persistant, la végétation est en quelque sorte suspendue, les feuilles tombent comme en automne; naturellement les herbacées sont toujours plus atteintes que les arbres. Il n'est pas rare de voir, après de fortes insolations, les feuilles des bette-

raves, des topinambours, des cucurbitacées, des grandes cultures, devenir molles, fanées à la fin du jour; puis, si, après le coucher du Soleil, l'atmosphère est calme, on les retrouve vivaces le lendemain matin. C'est que, la nuit, l'humidité de l'air est un obstacle à la transpiration; l'eau arrivant du sol s'accumule dans l'organisme; ensuite, si l'air n'est pas agité, si le ciel est pur, la rosée déposée sur les feuilles les pénètre. L'eau réparatrice vient alors de la terre et de l'atmosphère. Ce qui tend à faire croire au concours de la rosée dans le redressement des feuilles fanées dans les circonstances que je viens de signaler, c'est ce qu'on voit maintes fois dans un champ de betteraves. Les feuilles flétries des plants placés sous les arbres ne se relèvent pas le matin quand la terre est bien desséchée à la surface: c'est qu'alors, étant abritées, elles ne reçoivent pas de rosée, parce qu'elles ne se refroidissent pas en rayonnant vers l'espace; dans tous les cas, la flétrissure des feuilles est due à ce que la séve ne monte pas assez vite pour remplacer l'eau transpirée. C'est, au reste, ce qu'établissent surabondamment les expériences que j'ai décrites et qui montrent que les plantes conservent leur état de langueur occasionnée par la chaleur et la sécheresse, jusqu'à ce que la pluie imbibe leurs feuilles, avant même qu'elle soit entrée assez profondément dans la terre pour atteindre leurs racines.

Cette action efficace de la pluie, de la rosée, du brouillard, en un mot cette absorption directe de l'eau par les parties vertes des végétaux ayant été niée par les uns, admise par les autres, il en est résulté une confusion que je vais essayer de faire disparaître. On a vu que Calandrini et Ch. Bonnet accordaient aux feuilles l'aptitude d'aspirer, de condenser les météores aqueux qu'ils envisageaient comme étant une nourriture essentielle aux plantes. On a beaucoup écrit sur ce sujet; je me limiterai à résumer ici les observations de M. Duchartre.

I. Des branches feuillées, dont la section avait été soigneusement mastiquée, ont été plongées pendant quelque temps dans l'eau, elles ont augmenté de poids en proportions variables suivant les espèces. M. Duchartre croit pouvoir en conclure que si les feuilles sont dépourvues de la faculté d'absorber la vapeur aqueuse répandue dans l'air, par compensation elles possèdent celle d'absorber l'eau liquide qui les mouille, telle que la pluie, le brouillard, la rosée ([1]).

II. Des recherches entreprises dans le courant de l'été et de l'automne 1856 « établissent le principe que, contrairement aux idées reçues, les plantes n'absorbent pas l'eau de la rosée qui les mouille, quelque abondante qu'elle puisse être, du moins dans nos climats et dans les conditions ordinaires de la végétation, et que le seul effet qu'elle produise est d'arrêter, par sa présence, la transpiration qui eût eu lieu sans elle ([2]). »

III. Revenant sur ce sujet, M. Duchartre dit, en 1860 :

« On a pensé de tout temps, et l'on pense encore aujourd'hui, que l'eau de la pluie qui mouille les parties extérieures des plantes pendant un temps plus ou moins long est absorbée par elles et vient ainsi concourir à la nutrition. » C'est là une opinion qui n'est pas appuyée sur des expériences directes. J'ai cru qu'il y avait intérêt à reconnaître si elle est l'expression exacte des faits. Des pieds jeunes et vigoureux de *Fuchsia globosa,* de *Veronica tindleyana,* de *Flox decussata* ont offert ce fait remarquable que, après être restés exposés à la pluie même pendant dix-huit heures, ils n'ont pas subi une augmentation de poids appréciable; ils ont plutôt éprouvé une légère

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XLII, p. 790.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XLVI, p. 204.

diminution. Il semble logique de conclure de là que leurs parties extérieures, tiges, rameaux herbacés, feuilles tant jeunes qu'adultes, se sont montrées dépourvues de la faculté d'absorber l'eau qui mouillait et lavait longuement leur surface ([1]).

Les divergences dans des résultats obtenus à l'aide de méthodes irréprochables tiennent, je crois, à une circonstance que je formulerai plus bas. La vérité est que les parties vertes des végétaux peuvent absorber ou ne pas absorber l'eau liquide, la rosée et même la vapeur aqueuse, suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent. Avant de les signaler, je rapporterai ici ce que j'ai observé au Liebfrauenberg.

On était au 25 juillet, depuis vingt jours il n'avait pas plu; à l'ombre le thermomètre marquait de 21 à 30 degrés, le psychromètre 36 à 40 degrés; le vent soufflait de l'est presque sans interruption. De petites pervenches, placées en bordures dans le jardin, présentaient des feuilles tellement penchées qu'elles touchaient les tiges. La terre était sèche, poudreuse jusqu'à une profondeur de 10 à 15 centimètres. Les arbres commençaient à se dépouiller, de jeunes pommiers plantés en automne périrent, les plants de betteraves, de topinambours étaient flétris; seuls, la vigne, le tabac ne paraissaient pas souffrir; plusieurs fois, au reste, j'avais eu l'occasion de reconnaître combien ces plantes résistent à la sécheresse.

I. J'ai voulu voir si les pervenches, après une sécheresse aussi intense, absorberaient la vapeur aqueuse.

A 8 heures du matin on en détacha un rameau pesant 4 grammes, sur lequel il se trouvait vingt feuilles ayant une surface de $331^{cq},2$, soit pour les deux côtés du limbe $662^{cq},4$. Le rameau fut introduit sous uue cloche dont les

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 359.

parois mouillées reposaient sur de l'eau exempte d'acide carbonique.

A 8 heures du matin, poids du rameau..........	gr 4,00
Après vingt-cinq heures passées dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau..............	4,15
Augmentation de poids.....................	0,15

Je ferai remarquer que le rameau de pervenche était resté :

A la lumière diffuse pendant seize heures.

A l'obscurité (la nuit) pendant neuf heures.

Cette circonstance est à noter, parce que l'air, ne renfermant pas de gaz acide carbonique, les feuilles n'avaient pu fixer du carbone durant la journée, tandis que la nuit elles en avaient perdu par la combustion respiratoire, de sorte que l'accroissement de poids a dû être un peu supérieur à celui indiqué par la balance.

Pendant leur séjour dans l'atmosphère saturée de vapeur, les feuilles auraient absorbé $\frac{0,15}{6,624} = 0^{gr},023$ d'eau par décimètre carré de surface.

Immédiatement après la pesée, le rameau fut replacé sous la cloche où il est resté douze heures à la lumière diffuse.

Au commencement il pesait..................	gr 4,15
A la fin.................................	4,20
Augmentation en douze heures...............	0,05

L'absorption de la vapeur aqueuse fut moins prononcée.

Il est donc évident que les pervenches, dans l'état où elles étaient après avoir éprouvé une longue sécheresse, ont enlevé de l'eau à l'atmosphère dans laquelle elles étaient confinées. L'absorption de la vapeur eut lieu avec une grande lenteur ; on ne pouvait prolonger l'expérience : le plant aurait pu en souffrir.

II. En sortant de l'air humide, le même rameau de pervenche a été plongé pendant douze heures dans de l'eau ne contenant pas d'acide carbonique; après immersion, égoutté et essuyé avec un papier buvard :

Le rameau a pesé	gr 9,38
Avant l'immersion, il pesait	4,20
Eau absorbée	5,18

Toutes les feuilles étaient redressées, fermes, d'une belle teinte verte. Elles avaient fixé $0^{gr},778$ d'eau par surface d'un décimètre carré. Durant l'immersion, la température s'était maintenue à 21 degrés.

III. Le même rameau a été suspendu à l'air :

Il pesait	gr 9,38	Différence	$0^{gr},18$
Une heure après	9,20		
Deux heures après	8,85	Différence	$0^{gr},35$

Le thermomètre marquait 20, le psychromètre 85 degrés. La perte de poids provenait de la transpiration des feuilles.

Durant la première heure, cette perte a été de $0^{gr},027$; dans les deux heures qui ont suivi par décimètre carré et par heure 0,026.

Le 27 juillet, avec un vent d'ouest, il survint une pluie qui tomba presque sans interruption pendant quarante-huit heures.

Le 29, les pervenches du jardin étaient relevées; cependant la pluie n'avait pas encore pénétré le sol à plus de 2 ou 3 centimètres de profondeur, au-dessous la terre était encore sèche. Les feuilles des plants disposés en bordure avaient donc absorbé l'eau pluviale, de même qu'alors qu'elles étaient submergées.

IV. Le 30 juillet, après la pluie, un rameau très-vivace de petite pervenche resta plongé dans l'eau pendant douze

heures, ainsi qu'on avait fait précédemment pour un rameau portant des feuilles flétries :

Avant l'immersion, le rameau pesait	5^{gr},00
Après	5,03

il n'y avait eu qu'une absorption d'eau insignifiante.

V. Dans le mois d'août, après une nouvelle période de forte sécheresse, les feuilles d'un asclépiade penchaient sur la tige ; à 6 heures du soir on en cueillit une, elle pesait 5^{gr},82, sa surface double (des deux côtés du limbe) était 262 centimètres carrés ; on la mit dans l'eau, où elle resta plongée jusqu'à 8 heures du matin.

Poids de la feuille avant l'immersion	5^{gr},82
Après	8,20
Eau absorbée en quatorze heures	2,38
Par décimètre carré de surface	0,07

Après l'immersion, la feuille est devenue rigide et d'une belle teinte.

VI. A la fin d'août, après une pluie continuelle, les feuilles de l'asclépiade du jardin reprirent leur aspect normal, tout était reverdi, suivant l'expression des jardiniers.

On détacha d'un pied d'asclépiade deux feuilles pesant ensemble 9^{gr},00, ayant une surface double de 287 centimètres carrés ; les feuilles, après immersion, ne changèrent pas de poids, elles n'absorbèrent pas d'eau.

VII. A la même époque, la terre étant humide, on cueillit à 9 heures du matin :

1° Deux feuilles de platane pesant ensemble..	12^{gr},8	Surface double	844^{cq}
2° Deux feuilles de vigne.	8,2	»	400
3° Deux feuilles de Boussingaultia	7,8	»	132

Les feuilles de platane et de vigne furent cueillies au soleil, les feuilles de Boussingaultia à l'ombre. Toutes, après la cueillette, restèrent dans l'eau durant sept heures :

	Platane.	Vigne.	Boussingaultia.
	gr	gr	gr
Poids avant l'immersion.....	12,8	8,2	7,8
Après..................	13,1	8,3	7,8
Différence................	0,3	0,1	0,0

Si l'on considère l'étendue des surfaces des feuilles, l'absorption a été très-faible.

Par décimètre carré :	platane................	gr 0,035
»	vigne..................	0,025

Ces feuilles, lorsqu'on les arracha de la plante, à 9 heures du matin, étaient déjà en transpiration, transpiration qui devait être plus prononcée que pour les feuilles de Boussingaultia que les rayons du Soleil n'avaient pas frappées.

VIII. Au commencement de septembre, il n'avait pas plu depuis deux jours; la terre était bien imbibée. On cueillit le matin à 8 heures :

		Surface double.
	gr	cq
1° Deux feuilles de vigne pesant ensemble.	8,50	772
2° Deux feuilles de Boussingaultia........	5,30	212
3° Une feuille de laurier-cerise.........	3,27	111

Les feuilles ont été submergées pendant quatre heures :

	Vigne.	Boussingaultia.	Laurier-cerise.
	gr	gr	gr
Poids avant l'immersion.	8,50	5,20	3,27
Après..............	8,90	5.30	3,29
Différence............	0,40	0,10	0,02
Eau absorbée par décimètre carré.........	0,052	0,047	0,01

Sur les mêmes plants, recevant le soleil depuis le matin, on cueillit à 6 heures du soir :

		Surface double.
	gr	cq
1° Sur la vigne deux feuilles pesant ensemble.	13,9	700
2° Sur la Boussingaultia	5,9	200

Les feuilles furent placées sous l'eau pendant quatre heures :

	Vigne.	Boussingaultia.
	gr	gr
Poids avant l'immersion	13,9	5,0
Après	14,5	5,5
	0,6	0,5
Eau absorbée par décimètre carré.	0,086	0,25

Ainsi les feuilles cueillies le matin ont absorbé moins d'eau que celles qui l'ont été à la fin de la journée. Ce fait suffit pour montrer nettement les conditions dans lesquelles les parties vertes absorbent ou n'absorbent pas d'eau. La feuille d'une plante végétant dans un sol humide renferme, au lever du soleil, un maximum d'eau de constitution; aussitôt qu'elle commence à transpirer, si, comme il arrive ordinairement, l'eau qu'elle émet n'est pas compensée par celle qu'amène la séve ascendante, il y a commencement de dessiccation et par suite aptitude à l'absorption.

Par une sécheresse persistante les feuilles finissent par ne plus remplir qu'imparfaitement leurs fonctions aériennes; arrivées à un certain degré de siccité, elles peuvent même condenser la vapeur aqueuse de l'air; il en est tout autrement quand la feuille est pourvue de son eau constitutionnelle : son poids n'augmente plus ni par la submersion, ni dans une atmosphère saturée d'humidité.

On doit donc reconnaître, avec les cultivateurs et les jardiniers, qu'après de longues sécheresses la pluie, la

rosée, en pénétrant directement les feuilles, contribuent à ranimer la vitalité du végétal.

Exposées à une pluie persistante, les feuilles se comportent autrement que les fruits; lorsqu'elles ont toute l'eau de constitution, elles cessent d'en absorber. Aussi leur épiderme n'est-il pas déchiré par suite d'un accroissement de volume, comme il arrive pour les prunes, les cerises, les raisins, etc., et, à moins qu'elles ne soient à cet état morbide qui détermine l'apparition de la miellée, leur surface ne présente aucune substance concrète; cependant elles contiennent dans leurs cellules des matières solubles, du saccharose, des sucres réducteurs, des sels alcalins, d'où il faut bien conclure que la cuticule n'enlève que de l'eau pure au parenchyme qu'elle enveloppe pour l'émettre en vapeur pendant la transpiration. Cette émission, on l'a démontré, diminue avec la perte de l'eau constitutionnelle; parvenue à un état avancé de dessiccation, la feuille se détache de la branche et, par la submersion, ne reprend plus, à beaucoup près, l'eau qu'elle a perdue. C'est une feuille morte.

Les expériences sur la transpiration et l'absorption de l'eau par les feuilles, en tenant compte des circonstances météorologiques, de la température, de l'état hygrométrique, de l'agitation de l'air, tendent donc à établir que, dans les conditions normales, l'ascension de la sève est en retard sur l'évaporation accomplie à la surface des feuilles. En effet, elles montrent qu'une plante ne transpire, on pourrait dire ne fonctionne, que dans une atmosphère non saturée. Aussi toujours, par un temps humide, souvent pendant la nuit, les organes aériens n'émettant plus de vapeurs, l'assimilation cesse ou diminue. L'eau aspirée par le fait de la transpiration est le véhicule des principes fertilisants répartis dans le sol, tels que les composés azotés, les sels alcalins et terreux. Une feuille ne fonctionne donc complétement qu'autant qu'il y a évaporation à sa surface;

et qu'on ne croie pas cependant qu'alors qu'elle est confinée momentanément dans une atmosphère saturée, il n'y a pas exhalation de vapeur. La preuve qu'il n'en est pas ainsi, c'est que, dans cette situation anormale, on voit apparaître des gouttelettes sur les parois de la cloche qui l'abrite, c'est qu'alors la température de la feuille séquestrée est notablement supérieure à celle de l'air ambiant; il est aisé de s'en assurer, et c'est pour avoir méconnu cette différence de température que des observateurs ont attribué à la lumière le pouvoir de provoquer, comme la chaleur, la transpiration des organes verts des végétaux.

C'est pendant une sécheresse prolongée, par des vents persistants amenant la dessiccation du sol, que le retard de l'ascension de la sève ascendante sur la transpiration est plus prononcée, à ce point que les plantes succomberaient rigoureusement si la pluie, la rosée, le brouillard n'intervenaient pas; si, en un mot, l'eau liquide ne possédait pas la propriété de pénétrer dans l'intérieur des feuilles en leur restituant l'eau de constitution qu'elles avaient laissé échapper, remplaçant ainsi celle que les racines ne sauraient fournir en quantité suffisante tant que la terre est sèche.

Dans les contrées arides, où la pluie est si rare qu'elle devient un événement, les fortes rosées, les brouillards fréquents sont les sources principales, sinon uniques, qui entretiennent la végétation. Dans des régions chaudes intertropicales, éloignées des fleuves, mon père a vu, par un temps calme et une nuit sereine, la rosée déposée en telle abondance sur les plantes refroidies par le rayonnement nocturne qu'elle ruisselait sur le sol en l'abreuvant profondément. C'est ainsi que des météores apportent aux feuilles d'abord, à la terre ensuite, et, par conséquent, aux racines, l'eau nécessaire à la végétation.

§ VI. — *Absorption, par les feuilles, des sels en dissolution.*

Dans ce qui précède, il a été établi que, dans certaines conditions, les feuilles absorbent l'eau où elles sont submergées. J'ai dû rechercher si les substances salines pénétreraient dans leur parenchyme en même temps que les dissolutions dont elles font partie. La question est intéressante, car dans le cas d'une pénétration le rôle des feuilles ne serait plus borné à l'introduction de l'eau dans l'organisme.

Les expériences pour constater cette absorption des sels ne sont pas exemptes de difficultés. En raisonnant d'après ce qui se passe avec les organes souterrains, on ne devait mettre en contact avec les feuilles que des dissolutions extrêmement diluées. Ainsi, selon de Saussure, tel sel favorisant la végétation par sa nature devient nuisible par sa quantité. En général, une dissolution présentée à une racine ne doit pas dépasser une teneur de 0,002 à 0,003 de matière saline; au delà de ces limites, l'éminent physiologiste a vu que « les sels dissous sont absorbés par les spongioles en moins grande raison que l'eau dans laquelle ils sont dissous ».

Dans les observations portant sur des racines, la solution que l'on fait intervenir peut être maintenue à un degré constant de concentration. Il n'en est plus ainsi en agissant sur des feuilles dans les conditions où elles fonctionnent, par la raison que la dissolution, restant exposée à l'air, tend à se concentrer en un liquide qui cesse d'être absorbable. On a obvié à cet inconvénient en faisant usage d'un sel fort peu soluble et n'exerçant, même à l'état concret, aucune action nuisible sur les plantes, le sulfate de chaux. L'eau n'en dissout environ que 0,002 à la température de 15 à 20 degrés. Il arrive alors qu'en plaçant à l'air la dissolution, l'eau, en se desséchant, laisse bien déposer

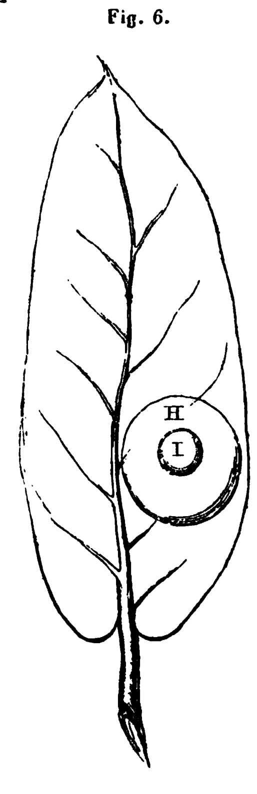
des cristaux, mais le liquide qui les recouvre ne contient toujours que 0,002 de sulfate.

Cette propriété du sulfate de chaux fournit un indice précieux pour reconnaître si une feuille absorbe ou n'absorbe pas, ou, enfin, n'absorbe qu'une fraction du sel entrant dans la dissolution touchant sa surface. Ainsi, en exposant à l'air, sur une lame de verre, ou dans un verre de montre, une goutte de cette dissolution saline, ayant un volume de $\frac{2}{10}$ de centimètre cube, voici ce qu'on observe : après quelque temps la goutte a disparu, et l'on trouve à sa place une tache très-visible à l'œil nu, offrant sous la loupe une zone d'aiguilles de sulfate de chaux. Maintenant, en posant la même dissolution sur une feuille, trois cas peuvent se présenter : 1° la goutte laisera un résidu ayant un volume égal à celui qu'elle laisserait sur la lame de verre ; 2° le résidu sera moins volumineux quelquefois, même à peine perceptible; 3° la goutte disparaîtra sans laisser aucune trace. La feuille, dans le premier cas, n'aura pas absorbé de sulfate; dans le second cas, il y en aura une partie d'absorbée, et dans le dernier cas la totalité du sel aura pénétré dans le tissu végétal. Quand la goutte laisse sur la feuille une faible tache, une fraction du sel qu'elle renfermait, c'est qu'alors l'évaporation a eu lieu plus rapidement que l'absorption, et cela est si vrai qu'il suffit de poser sur cette tache une goutte d'eau pure pour la faire disparaître. Si la tache persistait tout en ayant diminué de volume, il suffirait d'une nouvelle addition d'eau pour l'éliminer. Il n'y aurait que sur une surface de feuille imperméable que ce résidu de sulfate de chaux résisterait.

Pour obvier à une trop prompte évaporation, on a, dans plusieurs expériences, recouvert les gouttes de dissolution avec un petit verre de montre dont on graissait légèrement les bords pour déterminer l'adhérence, de manière à intercepter la communication avec l'air ambiant; on suivait ainsi, sous ce verre, la disparition graduelle du liquide.

Cette disposition, indiquée dans la *fig.* 6, convenait surtout lorsque la feuille n'était pas douée d'un pouvoir absorbant énergique.

Fig. 6.



H, verre de montre. — I, goutte de dissolution.

Je rapporterai maintenant quelques observations, me réservant d'en présenter un plus grand nombre lorsque j'aurai terminé les recherches que j'ai commencées sur l'absorption des sels par les organes verts des végétaux.

I. Le 1er juillet, dans l'après-midi, on a pris dans un champ de luzerne quatre feuilles exposées au soleil depuis le matin, une partie de leur eau de constitution ayant été,

dissipée : leur faculté absorbante devait être alors plus active.

A 5 heures du soir, on déposa deux gouttes de solution de sulfate de chaux sur l'endroit, et deux autres gouttes sur l'envers de deux feuilles :

Température	19°
Psychromètre	62 (1).

Le lendemain, 2 juillet, au matin, les gouttes avaient disparu sans laisser de résidu ; ainsi, par l'endroit comme par l'envers, le sulfate de chaux était entré dans les feuilles.

II. Le 2 juillet, à 4 heures du soir, on cueillit deux feuilles de vigne ; sur l'endroit de l'une et sur l'envers de l'autre, on posa trois gouttes de dissolution :

Température	20°
Psychromètre	60

Le 3 juillet, à 8 heures du matin, toutes les gouttes avaient disparu sans laisser de taches. On plaça deux autres gouttes de solution sur l'endroit et sur l'envers des mêmes feuilles. A 3 heures de l'après-midi, c'est-à-dire sept heures après, la surface des feuilles était très-nette.

A la même date, on posa des gouttes de solution sur l'endroit et l'envers de feuilles de haricot, de trèfle, de châtaignier, de choux-raves cueillis l'après-midi, au soleil. Les feuilles furent portées à l'ombre dans une grande salle où la température varia de 19 à 22 degrés, le psychromètre de 59 à 63 degrés.

Vingt-quatre heures après, toutes les gouttes posées sur les deux faces des feuilles de trèfle et de châtaignier avaient disparu sans laisser aucune trace. Les gouttes persis-

(1) Thermomètre sec, 19 degrés ; thermomètre mouillé, 15 degrés ; tension, 13°,89 ; humidité relative, 62 degrés.

taient sur les autres feuilles. Ce n'est qu'après une exposition de trente-six heures qu'elles disparurent sur l'endroit et l'envers des haricots et sur l'envers des choux-raves : sur l'endroit du choux, on voyait à la loupe une zone de petites aiguilles de sulfate, que l'addition d'une goutte d'eau élimina.

III. Le 5 juillet, sur des feuilles de mûrier blanc, cueillies le matin, on déposa deux gouttes de solution sur l'endroit et sur l'envers. Une des gouttes fut recouverte d'un verre de montre.

A 9 heures, les feuilles ont été placées à l'ombre ; la température se maintint entre 18 et 19 degrés, le psychromètre entre 75 et 77 degrés ; à midi, sur l'endroit, la goutte non recouverte avait disparu, le sulfate de chaux était entré dans les feuilles.

Le 6 juillet, au matin, la goutte posée sur l'endroit et recouverte était encore visible : elle persista jusque vers 2 heures.

IV. Le 10 juillet, on mit en observation, à 8 heures du matin, des feuilles de laurier-cerise, de laurier-rose, d'asclépiade.

L'endroit et l'envers reçurent deux gouttes de solution : l'une des gouttes abritée, le thermomètre se tint entre 20 et 22 degrés. Le psychromètre marqua de 74 à 85 degrés.

A 5 heures du soir :

Laurier-cerise. — Sur l'endroit, la goutte libre avait laissé une trace de sulfate.

Sur l'envers il n'y eut pas de résidu.

Laurier-rose. — Sur l'envers comme sur l'endroit, les gouttes disparurent sans laisser de sulfate.

Asclépiade. — La goutte libre a laissé un résidu. La goutte abritée sous le verre de montre est restée entière.

Les gouttes abritées ont persisté jusqu'au 11 juillet. En

fait, sur l'asclépiade, l'absorption du sulfate a été très-lente, incomplète.

V. Le 11 juillet, sur deux feuilles de topinambour, et sur deux feuilles de betteraves, cueillies à 7 heures du matin, on posa sur l'endroit et sur l'envers trois gouttes de solution : l'une d'elles était abritée. On a exposé à l'ombre :

Température........................	24°
Psychromètre........................	67

A 10 heures :

Topinambour. — Sur l'envers, toutes les gouttes étaient dissipées sans avoir laissé de sulfate.

Sur l'endroit, les gouttes restèrent trois ou quatre heures de plus.

Betteraves. — A 10 heures, sur l'endroit et sur l'envers, les gouttes persistaient : leur disparition n'eut lieu qu'après vingt-quatre heures. L'absorption avait été fort lente, mais complète. Il n'est resté sur l'endroit qu'un indice de sel.

Le 12 juillet, sur des feuilles de marronnier d'Inde prises à 9 heures du matin, on posa trois gouttes de solution. A midi toutes avaient disparu en laissant une tache sur laquelle on mit une goutte d'eau pure. Le soir l'eau ajoutée et les taches n'étaient plus visibles.

Des expériences semblables, et qu'il serait inutile de rapporter en détail, ont été faites sur des feuilles détachées de concombre, de platane, de grande pervenche, de lierre, de l'iris, de pêcher et, constamment, la dissolution de sulfate de chaux a été absorbée en tout ou en partie par l'endroit et par l'envers. Lorsque, après, il restait une zone de sulfate, il suffisait de faire intervenir un peu d'eau pure pour déterminer l'absorption totale du sel.

Il parut singulier que la dissolution déposée sur une feuille sans être recouverte se dissipât souvent sans pro-

duire un résidu, ce qui impliquait une absorption plus rapide que l'évaporation du dissolvant. Cela tient à ce que la feuille se dessèche d'autant plus vite, durant l'exposition, qu'elle est à une température un peu supérieure à celle de l'air; qu'on n'oublie pas d'ailleurs que sa surface est fréquemment de plus de 1 décimètre carré, par conséquent beaucoup plus étendue que celle du liquide avec lequel elle est en relation. S'il arrive qu'elle transpire peu, l'eau de dissolution, n'étant plus absorbée qu'avec lenteur, s'évaporera en abandonnant la plus grande partie du sel qu'elle contenait : c'est alors qu'on aura un résidu, une tache de sulfate.

Dans une autre série d'expériences, on déposait sur les feuilles des gouttes de dissolution renfermant 0,003 de sulfate de potasse, de nitrate de potasse, de chlorure de sodium, de nitrate d'ammoniaque. On a pu reconnaître facilement l'absorption du sulfate et du nitrate de potasse, dans les conditions où le sulfate de chaux était absorbé. Il n'en a plus été ainsi pour le chlorure de sodium, pour le nitrate d'ammoniaque. Il se formait, par suite de l'évaporation, une solution concentrée que les feuilles ne prenaient plus, surtout quand on observait à l'air libre : aussi les résultats obtenus avec ces agents manquaient-ils de netteté. Pour que les solutions très-diluées de sulfate et de nitrate de potasse fussent directement absorbées en totalité, il fallait des conditions météorologiques exceptionnellement favorables; presque toujours elles laissaient une tache de sel qu'on ne faisait disparaître que par des additions d'eau réitérées.

Jusqu'ici on avait observé sur des feuilles détachées; on a répété les expériences en agissant sur des feuilles attenant à la plante

I. Le 11 juillet le ciel était sans nuages, l'air calme, à 3 heures le thermomètre marquait 26 degrés, le psychromètre 51.

A 7 heures du soir on mit des gouttes d'une dissolution de sulfate de chaux sur des feuilles de rose trémière, de vigne, de géranium, d'asclépiade, de laurier-cerise. Les gouttes furent déposées sur l'endroit; on comprend, en effet, qu'il était impossible de les faire tenir sur l'envers des feuilles.

Le lendemain à 7 heures du matin, sur les feuilles de la rose trémière, il restait un cercle de cristaux de sulfate, l'absorption du sel n'ayant été que partielle.

Sur les feuilles de concombres, de haricots, de laurier-cerise, l'absorption avait été entière. Sur quatre feuilles de vigne touchées avec la dissolution, trois avaient absorbé la totalité du sulfate dissous; la quatrième retenait quelques cristaux. Sur l'asclépiade, trois feuilles sur quatre avaient absorbé le sulfate. Sur toutes les feuilles de géranium, il resta une zone de cristaux : l'absorption n'avait été complète sur aucune. Il fallut ajouter de l'eau à plusieurs reprises pour faire disparaître le résidu salin.

II. Le 22 juillet, à 7 heures du matin, dans un champ de topinambours, on marqua sur un plant vigoureux trente-six feuilles; sur chacune d'elles on déposa une goutte de solution de sulfate de chaux.

A 10 heures, trente-trois gouttes avaient disparu sans laisser la moindre trace : sur trois feuilles on apercevait une zone de sulfate.

La température était de 23 degrés, le psychromètre marquait 69.

On mit une goutte d'eau pure sur les taches de sulfate restées sur les trois feuilles : en moins d'une heure ces taches n'étaient plus visibles.

Si l'absorption du sulfate de chaux a été aussi prompte, c'est que les feuilles, sous l'influence de l'insolation, transpiraient énergiquement; déjà, par l'effet de la dessiccation, elles devenaient pendantes. C'est à cette propriété du sul-

fate de chaux de ne jamais présenter à la feuille qu'une solution à 0,002, à 0,003 de sel, que les résultats doivent d'avoir été aussi précis.

On essaya de faire absorber du sulfate et du nitrate de potasse par des feuilles attenant aux plantes. L'absorption fut plus lente que l'évaporation du dissolvant; aussi il en résultait des taches qu'on ne faisait disparaître que par une addition d'eau.

La pénétration du sulfate de chaux en dissolution conduit à modifier les opinions émises sur le mode le plus avantageux de plâtrer un champ. Bien qu'on obtienne de bons effets du plâtre en l'incorporant au sol pendant les labours, il faut que l'usage d'en saupoudrer les feuilles soit justifié, puisqu'il a prévalu. Il est vrai qu'on en entrevoit la raison dans cette règle que tout engrais pulvérulent doit être distribué aussi également que possible. Or rien ne peut contribuer autant à une bonne répartition du gypse que de le répandre au printemps sur des plantes ayant acquis un certain développement. On opère par un temps calme, le matin, de façon à faire adhérer aux feuilles encore couvertes de rosée le plâtre qui ne s'en détache ensuite qu'à mesure que le vent les agite : il est ainsi projeté dans tous les sens ([1]).

Maintenant, en se fondant sur les expériences qu'on vient de faire connaître, il est peut-être permis d'admettre que le plâtre n'est pas simplement retenu mécaniquement par la rosée; qu'une partie se dissout et entre directement dans les feuilles, de même qu'il y pénètre en passant par les racines quand il a été introduit dans le sol : il y a cette seule différence que par le saupoudrage il parvient plus promptement dans l'organisme.

On a pu remarquer que l'envers des feuilles absorbe le

([1]) *Économie rurale*, t. II, p. 29, 2e édition.

plus vite les dissolutions salines : c'est aussi ce qui a lieu pour l'eau pure.

Voici, comme exemple, un résultat enregistré le 31 août sur une branche de mûrier blanc : on cueillit deux feuilles semblables. Sur l'envers de l'une et sur l'endroit de l'autre on déposa à midi une goutte d'eau d'un volume de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube qu'on couvrit d'un verre de montre.

Le 1er septembre, à 7 heures du matin, l'eau placée sur l'endroit conservait son volume initial, tandis que l'eau mise sur l'envers avait été absorbée. La différence entre les facultés absorbantes de chaque côté du limbe est d'autant plus marquée que la structure, l'aspect de l'envers et de l'endroit sont plus distincts; elle est presque nulle chez les feuilles de graminées, dont les deux côtés ont une constitution physique à peu près uniforme.

Ainsi le côté de la feuille qui absorbe le plus facilement l'eau serait le côté par où la transpiration est la plus active. Comme les feuilles, les pétales ont absorbé le sulfate de chaux en dissolution. Les fleurs sur lesquelles on a agi sont le lys, le pétunia, la capucine, le zinia, le glaïeul, l'œillet de Chine, l'escholtia, la pensée, la rose, l'altaea, la gueule-de-loup.

En absorbant l'eau liquide dans les conditions qu'on a indiquées, à savoir quand elles perdent par la transpiration une partie de leur eau de constitution amenée par la séve, les feuilles peuvent introduire dans l'organisme d'une plante, ainsi que le font les racines, des principes fertilisants : des sels ammoniacaux, des composés nitrés même, des sels alcalins et terreux tenus en suspension dans l'air et que la rosée arrête, retient, dissout. L'absorption de l'eau liquide par les feuilles, bien qu'amoindrie dans une atmosphère humide, ne cesse pas absolument, alors même que l'humidité atteint son maximum, par cette raison déjà mentionnée que les feuilles, à la lumière, ont une température supérieure à celle de l'atmosphère ambiante. C'est ainsi

que dans les terrains marécageux, sur les tourbières, les plantes rampant à la surface transpirent néanmoins pendant la journée, faiblement sans doute, mais assez pour donner accès à l'eau des météores et, avec cette eau, à des principes fertilisants, puisque les feuilles sont aptes à les prendre dans l'atmosphère comme les racines les prennent dans la terre.

ACTION DE DIVERSES SUBSTANCES SUR LE SUCRE CRISTALLISABLE;

PAR M. H. PELLET.

Divers chimistes se sont occupés de l'action de diverses substances sur le sucre cristallisable. On connaît les travaux de MM. Dubrunfaut, Kulmann, Soubeiran, Maumené, Malagutti et A. Girard.

M. Girard spécialement a déterminé la quantité de glucose formée pendant les opérations du raffinage, et les expériences de ce savant tendent à démontrer que « c'est très-probablement à une altération du glucose préexistant et à l'influence exercée par les produits de cette altération sur le saccharose qu'est due la transformation de celui-ci » [1]. Mais, pour les essais faits par M. A. Girard, la mélasse avait été seule employée. Or ce produit est très-complexe, et chacune des matières entrant dans sa composition pouvant avoir une action spéciale sur le sucre, nous avons divisé nos expériences, et nous avons étudié :

1° L'action du temps;

2° L'action de la température;

3° L'action de la concentration des liqueurs;

(1) A. GIRARD, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*; 17 juillet 1876.

4° L'action du glucose;
5° L'action des sels minéraux;
6° L'action des sels organiques.

1° *Action du temps.*

a. Solution sucrée à 30 grammes de sucre pour 100 centimètres cubes, conservée 90 heures à la température de 25 à 28 degrés :

	Glucose.
	gr
Avant l'essai, les 30 grammes de sucre renfermaient.	0,0057
Après la conservation........................ ...	0,5400
Glucose formé...........	0,5343

ce qui correspond à 1,78 de glucose pour 100 de sucre.

b. Solution sucrée à 60 grammes de sucre pour 100 centimètres cubes, conservée comme ci-dessus dans des vases de même forme :

	Glucose.
	gr
Avant l'essai, les 60 grammes de sucre contenaient.	0,0114
Après la conservation........................	0,1170
Glucose formé..	0,1056

d'où pour 100 de sucre, 0,176.

On déduit donc que, *à froid, le glucose se forme d'autant plus vite que la solution est plus concentrée.*

2° *Action de la chaleur.*

c. Solution sucrée à 30 grammes de sucre pour 100 centimètres cubes, chauffée à 60 degrés 45 heures.

	gr
Glucose contenu avant l'essai.......	0,0057
Glucose formé après l'essai..... ..	1,5680
Glucose formé....	1,5623

d'où glucose formé pour 100 de sucre, 5,2.

d. La solution sucrée à 60 grammes de sucre pour

100 centimètres cubes, chauffée dans les même conditions, contenait :

	Glucose.
	gr
Avant l'essai.	0,0114
Après l'essai.	0,3300
Glucose formé. . .	0,3186

ou 0,531 de glucose pour 100 de sucre.

La chaleur augmente donc considérablement la proportion de glucose, mais les solutions sucrées concentrées s'altèrent moins rapidement que les solutions faibles.

On remarquera que les rapports de glucose dans les essais 1° et 2° sont sensiblement les mêmes.

3° *Influence du glucose.*

	Glucose.
	gr
e. 100 centimètres cubes solution sucrée à 30 pour 100 + 1gr,595 glucose, après 30 heures de chauffage à 50-60 degrés.	2,244
f. 100 centimètres cubes solution sucrée à 30 pour 100 + 3gr,190 glucose, dans les mêmes conditions renfermaient.	4,110
g. Solution normale à 30 pour 100, chauffée 30 heures.	0,393

Dans l'expérience *e*, on a :

	gr
Glucose total.	2,244
A déduire glucose de la solution normale. . . .	0,393
Différence.	1,851
A déduire glucose ajouté.	1,595
Glucose formé.	0,256

ou 0,85 pour 100 de sucre.

Dans l'expérience *f*, on a :

	gr
Glucose total.	4,110
A déduire glucose de la solution normale. . . .	0,393
Différence.	3,717
A déduire glucose ajouté.	3,190
Glucose formé.	0,527

ou 1,75 pour 100 de sucre.

Le glucose a donc aidé la transformation du sucre cristallisable en matière incristallisable, et cela proportionnellement à la quantité ajoutée.

M. J.-W. Gunning, dans un Mémoire sur le même sujet, conclut de ses essais que « ni les mélanges synthétiques de saccharose et de sucre inverti, ni la mélasse de sucrerie centrale ne subissent un changement de composition appréciable lorsqu'on les chauffe à l'état neutre dans des conditions de temps et de température qui ne sortent pas trop des limites ordinaires du raffinage ».

Or, pour une mélasse, M. J.-W. Gunning a trouvé que :

	Glucose.
A l'état normal, elle contenait	18,6
Après 60 heures de chauffe à 70 degrés, elle contenait.	19,3

En supposant 50 pour 100 de sucre cristallisable, on voit qu'il y a eu $1^{gr},4$ de glucose formé pour 100 de sucre, chiffre rentrant dans ceux que nous venons d'exposer.

Il est vrai de dire que M. J.-W. Gunning, en prenant du glucose à 1 pour 100 et à 3,7 pour 100, le tout saturé de sucre, chauffé 60 heures à 70 degrés, n'a pas vu le glucose augmenter sensiblement.

Cela tient très-probablement à ce que ce savant a expérimenté sur des liquides saturés de sucre, pouvant contenir 66 kilogrammes de sucre pour 100 kilogrammes de solution, et que l'action du glucose a été nulle.

En se reportant à nos essais, on voit qu'une solution de sucre à 60 pour 100 centimètres cubes a fourni dix fois moins de glucose qu'une solution faite à 30 grammes pour 100 centimètres cubes.

4° *Action des sels minéraux.*

100 centimètres cubes d'une solution sucrée à 30 pour 100, additionnée de $1^{gr},5$ d'un mélange formé de :

Azotate de potasse	2,5
Chlorure de potassium	1,5

rapport dans lequel on trouve généralement ces sels dans les mélasses, ont donné :

Après 45 heures de chauffe à 55°, 60.	
Glucose total....................	3,93
La solution normale après le même temps de chauffe contenait glucose.......	1,35
D'où glucose formé par la présence des sels...........................	2,58

ou 8,6 pour 100 de sucre.

Il est à supposer que cette action énergique du mélange salin aurait été bien moindre sur une solution à 60 centimètres cubes pour 100.

L'étude séparée de l'action du nitrate de potasse et de chlorure de potassium a donné les chiffres suivants :

130 centimètres cubes solution sucrée à 10 pour 100 + 5^{gr} de sel, ébullition 45 minutes, volume réduit à 70 centimètres cubes.

Glucose formé pour 100 centimètres cubes dans la solution normale............	0,087	0,083
Glucose formé pour 100 centimètres cubes dans la solution normale + KCl......	0,111	0,131
» » + KO, AzO^5..	0,100	0,125

Le chlorure de potassium paraît un peu plus énergique que l'azotate de potasse.

L'azotate d'ammoniaque exerce une action très-rapide sur le sucre.

En chauffant 100 centimètres cubes d'eau, 10 grammes de sucre, 5 grammes du sel ammoniacal, ébullition 30 minutes, tout le sucre est transformé en glucose [1].

---

[1] *Voir* aussi les travaux de Maumené (*Journal des fabricants de sucre*; 1874).

On a fait en outre les essais suivants :

					Glucose formé en excès sur celui de la solution sucrée normale.	
	Bain-marie.	$AzO^5\,AzH^3,HO$.	Chauffée.		Glucose pour 100 de sucre.	Glucose pour 100 de sel ammoniacal.
		gr			gr	gr
l	100cc solution sucrée.	+ 0,005	30m	0,00077	0,014	15,4
m	»	+ 0,010	30m	0,0020	0,04	20
n	»	+ 0,050	30m	0,0057	0,114	11,4
o	»	+ 0,10	30m	0,0076	0,152	7,6
p	»	normale.	30m	0,0026	0,052	»
q	»	normale	6h	0,0058	0,11	»
r		+ 0,005	30m	0,0086	0,06	1200
s	»	+ 0,010	30m	0,0313	0,51	5100
t	»	+ 0,050	30m	0,0523	0,93	18600

5° *Action des sels organiques.*

De la mélasse de betteraves on a extrait une partie des sels organiques par le sous-acétate de plomb.

Le précipité plombique lavé, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit un liquide acide : cette liqueur a été saturée par de la potasse sodée (4 parties de potasse, 1 partie de soude, rapport de la potasse à la soude dans un grand nombre de mélasse).

On a mis 3 grammes de ces sels avec 100 centimètres cubes d'une solution sucrée à 30 pour 100. Après 45 heures de chauffe à 55-60 degrés, on a eu :

Glucose dans la solution normale..........	1,35
Glucose dans la solution normale plus les substances organiques................	1,40
Glucose formé............	0,05

soit 0,15 pour 100 de sucre.

De tous ces essais on déduit :

1° Que sous l'action du temps, de la chaleur, les solutions sucrées faibles s'altèrent plus rapidement que les solutions concentrées ;

2° Que le glucose aide la transformation du sucre en glucose, et cela proportionnellement à la quantité exis-

tante, mais que l'action du glucose devient nulle sur le saccharose lorsque les liqueurs sont saturées de sucre (déduit des expériences de M. Gunning);

3° Que les sels minéraux agissent fortement sur le sucre à une certaine température;

4° Que les sels organiques ont une très-faible action;

5° Que, dans les mélasses de raffinerie, la quantité de glucose qu'on y rencontre provient de l'action multiple du temps, de la chaleur, du glucose, des sels minéraux, en outre, bien entendu, de la quantité de glucose normal existant dans les sucres raffinés et relégué dans les mélasses.

Enfin un point qui n'a peut-être pas été suffisamment étudié, c'est l'action du noir sur la transformation du sucre en glucose, point que nous comptons étudier prochainement.

SUR LA SOLUBILITÉ DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES DANS L'ALCOOL ET DANS L'ÉTHER;

PAR M. E. BOURGOIN.

On enseigne que l'acide tartrique est insoluble dans l'éther, tandis que les acides organiques qui s'en rapprochent le plus sont notablement solubles dans ce véhicule. Ayant reconnu que cette exception n'existe pas, j'ai été amené à comparer entre elles les solubilités d'un certain nombre d'acides organiques dans l'éther et dans l'acool.

Mes expériences ont porté sur les acides suivants : oxalique, succinique, tartrique, citrique, gallique, benzoïque, salicylique et phtalique.

Toutes les déterminations ont été faites sur des solutions saturées à la température de 15 degrés, par la méthode volumétrique, à l'aide d'une dissolution titrée d'eau de baryte. Cette méthode est très-exacte, à la condition toute-

fois d'effectuer les pesées dans un petit flacon bouché à l'émeri, afin de se mettre en garde contre toute évaporation.

Je me suis servi d'éther pur, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu.

L'éther, privé d'alcool, a été déshydraté sur un grand excès de chlorure de calcium fondu. L'alcool absolu du commerce, renfermant toujours une petite quantité d'eau, a été traité d'abord par de la chaux vive, ensuite par du sodium, jusqu'à ce que ce métal restât sans action à froid, puis distillé lentement.

Cela posé, voici maintenant le résultat de mes dosages:

I. — Acide oxalique.

1° *Éther.*

Solution saturée.......	7,323	
Exigé pour la saturation.	85	div. d'eau de baryte [1].

On a donc, pour la quantité d'acide dissoute,

$$\frac{85 \times 90}{83525} = 0,091589.$$

100 parties de la dissolution saturée renferment par conséquent 1,25 d'acide oxalique, et 100 parties d'éther en dissolvent 1,266 à la température de 15 degrés.

2° *Alcool à* 90 *degrés.*

Solution saturée...........	5,078
Divisions d'eau de baryte...	604
Acide dissous.............	0,65082
100 parties contiennent	12,816

---

[1] 1,002 ($S^2H^2O^8$) exigeant pour la saturation 854 divisions d'eau de baryte, 1 molécule (2 équivalents) exige

$$\frac{854 \times 98}{1,002} = 83525.$$

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée...........	5,387
Divisions d'eau de baryte...	959
Acide dissous...........	1,0333
Dans 100 parties...........	19,18

II. — Acide succinique.

1° *Éther.*

Solution saturée............	4,183
Divisions d'eau de baryte...	37
Acide dissous.............	0,05226
Dans 100 parties..........	1,249

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée...........	5,058
Divisions d'eau de baryte ..	394
Acide dissous...........	0,5566
Dans 100 parties.........	11,004

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée...........	6,318
Divisions d'eau de baryte...	312,5
Acide dissous.............	0,441
Dans 100 parties	6,98

III. — Acide tartrique.

1° *Éther.*

Solution saturée...........	10,15
Divisions d'eau de baryte...	22
Acide dissous.............	0,0395
Dans 100 parties..........	0,389

Dans une autre série d'essais, j'ai obtenu un résultat qui se confond avec le précédent :

Solutions saturées..........	8,781	5,044
Divisions d'eau de baryte....	19,5	11
Acide dissous.............	0,035	0,01975
Dans 100 parties..........	0,398	0,391

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée...........	5,305
Divisions d'eau de baryte...	861
Acide dissous.............	1,5462
Dans 100 parties..........	29,146

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée...........	4,537
Divisions d'eau de baryte...	515
Acide dissous.............	0,92487
Dans 100 parties..........	20,385

IV. — Acide citrique.

1° *Éther.*

Solution saturée..........	10,402
Divisions d'eau de baryte...	150
Acide dissous...........	0,2298
Dans 100 parties..........	2,209

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée...........	5,362
Divisions d'eau de baryte...	1210
Acide dissous.............	1,854
Dans 100 parties...........	34,576

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée...........	2,596
Divisions d'eau de baryte....	731
Acide dissous.............	1,12023
Dans 100 parties..........	43,152

V. — Acide gallique.

1° *Éther.*

Solution saturée	4,641
Divisions d'eau de baryte	28,5
Acide dissous	0,116
Dans 100 parties	2,50

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée	3,121
Divisions d'eau de baryte	145
Acide dissous	0,59
Dans 100 parties	18,90

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée	4,485
Divisions d'eau de baryte	308
Acide dissous	1,2537
Dans 100 parties	27,95

VI. — Acide benzoique.

1° *Éther.*

Solution saturée	3,843
Divisions d'eau de baryte	314
Acide dissous	0,9172
Dans 100 parties	23,86

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée	4,512
Divisions d'eau de baryte	454
Acide dissous	1,326
Dans 100 parties	29,39

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée	5,670
Divisions d'eau de baryte	618
Acide dissous	1,8053
Dans 100 parties	31,84

VII. — Acide salicylique.

Ce corps est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Je me suis servi d'un acide de synthèse très-pur, comme le prouve le dosage suivant :

Matière..................	0,254
Exigé pour la saturation.....	76,5 div. d'eau de baryte.

d'où l'on déduit pour l'équivalent

$$\frac{41762,5 \times 0,254}{76,5} = 138,4.$$

La théorie exige 138.

1° *Éther.*

Solution saturée...........	5,298
Divisions d'eau de baryte...	538
Acide dissous.............	1,7777
Dans 100 parties..........	33,55

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée...........	5,187
Divisions d'eau de baryte..	465
Acide dissous.............	1,5365
Dans 100 parties..........	29,622

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée..........	11,715
Divisions d'eau de baryte....	1,176
Acide dissous.............	3,886
Dans 100 parties..........	33,17

VIII. — Acide phtalique.

1° *Éther.*

Solution saturée...........	7,309
Divisions d'eau de baryte...	25
Acide dissous.............	0,04968
Dans 100 parties..........	0,679

2° *Alcool à 90 degrés.*

Solution saturée...........	6,791
Divisions d'eau de baryte....	358
Acide dissous........... ..	0,7115
Dans 100 parties..........	10,478

3° *Alcool absolu.*

Solution saturée...........	6,575
Divisions d'eau de baryte...	303
Acide dissous.............	0,602
Dans 100 parties..........	9,156

Ces déterminations permettent de calculer les quantités d'acide dissoutes par 100 parties, en poids, d'éther, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu à la température de 15 degrés. On obtient alors le tableau suivant :

Acides.	Éther.	Alcool absolu.	Alcool à 90 degrés.
Acide oxalique....	1,266	23,73	14,70
» succinique...	1,265	7,51	12,59
» tartrique....	0,400	25,604	41,135
» citrique.....	2,26	75,90	52,85
» gallique....	2,56	38,79	23,31
» benzoïque...	31,35	46,68	41,62
» salicylique..	50,47	49,63	42,09
» phtalique (1).	0,684	10,08	11,70

(1) Obtenu par oxydation de la naphtaline, d'après le procédé de MM. Depouilly.

NOUVELLE MÉTHODE POUR ETABLIR L'ÉQUIVALENT EN VOLUME DES SUBSTANCES VAPORISABLES. ÉQUIVALENT DE LA VAPEUR D'HYDRATE DE CHLORAL;

PAR M. L. TROOST.

La détermination de l'équivalent en volume des substances vaporisables joue un rôle important dans les discussions qui ont lieu depuis un certain nombre d'années relativement à la théorie atomique.

D'après cette théorie, tous les composés, amenés à l'état gazeux, et pris sous leur poids moléculaire, devraient occuper le même volume. Cependant l'expérience a fait connaître des exceptions assez nombreuses à une relation aussi absolue.

Dans le cas où la densité expérimentale surpasse la densité théorique et où par suite le gaz occupe un volume moins grand que le volume prévu, les partisans de la théorie atomique admettent que la vapeur est formée de molécules complexes résultant de la condensation de molécules simples, qui seules suivent la loi générale.

Dans le cas où le gaz occupe au contraire un volume plus considérable que celui qui lui serait assigné par la théorie, ils supposent que le corps soumis à l'expérience est décomposé en des substances plus simples, susceptibles de se recombiner pendant le refroidissement.

Telle est la conclusion à laquelle ils sont arrivés pour l'hydrate de chloral. En effet, ce corps représenté par son poids équivalent $C^4HCl^3O^2, H^2O^2$ occupe 8 volumes, c'est-à-dire un volume double de celui qui est occupé par un très-grand nombre de composés organiques. On en a conclu que l'hydrate de chloral gazeux était un mélange de vapeur d'eau et de chloral anhydre. Cette conclusion ne m'a pas paru appuyée par les preuves rigoureuses que l'on

est en droit d'exiger dans des questions de cette importance. Je me suis décidé à reprendre la question et à chercher une méthode nouvelle qui permît de constater par des expériences directes si une vapeur est un simple mélange, ou si elle est formée par un composé défini.

ÉTUDE DE LA VAPEUR D'HYDRATE DE CHLORAL.

M. Dumas, après avoir, il y a plus de quarante ans, par la détermination de la densité de vapeur du chloral anhydre, montré le premier comment on doit fixer la formule des composés neutres volatils, a pris la densité de vapeur de l'hydrate de chloral et obtenu le nombre 2,76 ; il en a conclu que ce composé est formé de 4 volumes de vapeur de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau sans condensation [1]. L'équivalent de l'hydrate de chloral

$$C^4HCl^3O^2 + H^2O^2$$

correspondrait donc à 8 volumes de vapeur (densité théorique 2,86).

Dans ces derniers temps, M. Naumann ayant repris la détermination de cette densité de vapeur à 78 degrés et à 100 degrés, et ayant obtenu à ces températures les nombres 2,81 et 2,83 très-voisins de celui de M. Dumas, n'a pas hésité à en conclure que l'hydrate de chloral ne peut à ces températures, et même aux températures ordinaires, passer de l'état liquide à l'état gazeux sans se décomposer *complétement* en 4 volumes de vapeur de chloral et 4 volumes de vapeur d'eau [2]. En d'autres termes, la vapeur d'hydrate de chloral n'existerait pas. Ce qui se dégage, à toute température, de l'hydrate de chloral liquide serait un mélange de vapeur de chloral anhydre et de vapeur d'eau.

Nous nous trouvons ainsi en présence d'un fait incon-

---

(1) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 132 et 136.
(2) NAUMANN, *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 822.

testable et de deux interprétations contradictoires. Pour résoudre la question, il faut une méthode qui permette d'établir rigoureusement, par des expériences directes, si la vapeur fournie par l'hydrate de chloral est réellement un mélange de 4 volumes de vapeur de chloral anhydre avec 4 volumes de vapeur d'eau, ou si, au contraire, cette vapeur existe à l'état de composé défini représentant 8 volumes.

Dans l'hypothèse de M. Naumann, la vapeur d'hydrate de chloral, dont la force élastique est F, doit se conduire comme un mélange de volumes égaux de gaz sec et de vapeur d'eau ayant chacun une force élastique $\frac{F}{2}$.

Dans l'hypothèse de M. Dumas, la vapeur se conduira d'une manière très-différente, mais qui pourra varier avec les conditions des expériences, si le composé défini gazeux possède une certaine tension de dissociation.

Ainsi, si l'on opère aux températures où la tension de dissociation du composé est nulle ou insensible, la vapeur se comportera comme un gaz complétement sec ayant une tension F.

Mais, si l'on opère à une température plus élevée, où le composé a déjà une tension notable de dissociation, la vapeur se comportera comme un mélange d'un gaz sec ayant une tension toujours supérieure à $\frac{F}{2}$ et de vapeur d'eau ayant une tension toujours inférieure à $\frac{F}{2}$, et d'autant plus inférieure à cette valeur que l'on opère à une température moins élevée.

En résumé, le problème revient à déterminer l'état hygrométrique d'un gaz, question qui peut se résoudre par l'observation d'un simple phénomène physique.

Les phénomènes de dissociation qui ont déjà conduit à tant de conséquences importantes peuvent fournir la solution de ce problème d'hygrométrie et des problèmes,

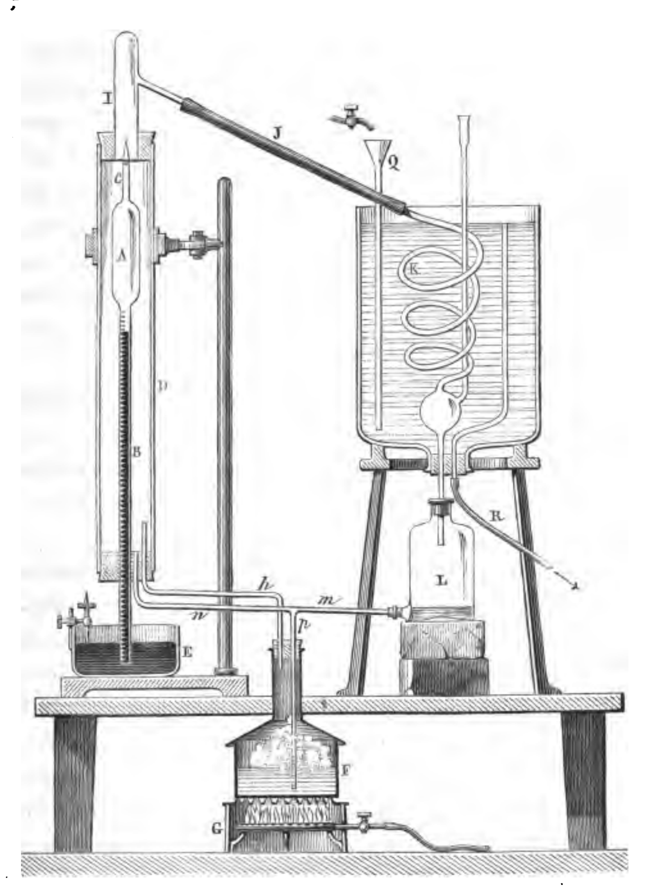
analogues. Je montrerai, en effet, que la dissociation de composés convenablement choisis et introduits dans les vapeurs soumises à l'expérience conduit à une méthode générale pour reconnaître si ces vapeurs sont des composés définis ou des mélanges de composés plus simples. L'étude de la vapeur donnée par l'hydrate de chloral fournit un premier exemple de l'application de cette méthode, qui sera ensuite appliquée aux alcoolates de chloral, et aux sels ammoniacaux susceptibles de se vaporiser à une température peu élevée.

Le corps employé, tout en étant avide d'eau, devra dégager moins de chaleur que le chloral en se combinant avec l'eau. Le corps qui remplira cette condition sera nécessairement peu stable, et jouira par cela même de la propriété de se dissocier à la température de l'expérience.

Le sel qui satisfait le mieux jusqu'ici à cette condition est l'oxalate neutre de potasse $2\,KO\,C^4O^6 + 2\,HO$. Il était naturellement désigné, grâce aux expériences calorimétriques de M. Berthelot. En effet, ce sel anhydre ne dégage que peu de chaleur ($1^{cal},6$) en s'unissant à 2 équivalents d'eau (solide). Il a déjà à 78 degrés, température la plus favorable aux expériences sur l'hydrate de chloral, une tension de dissociation qui est notable tout en restant *très-éloignée de la tension maximum* de la vapeur d'eau à la même température, condition que j'ai reconnue indispensable pour que la loi des mélanges des gaz et des vapeurs puisse s'appliquer.

Description de l'appareil. — Malgré la nécessité d'expérimenter sous très-basse pression, il n'en fallait pas moins opérer sur des poids notables de matière, pour obtenir des résultats suffisamment précis. J'ai été ainsi conduit à modifier le tube de M. Hofmann de manière à disposer d'une capacité de 300 à 400 centimètres cubes au lieu d'une chambre barométrique de 40 à 50 centimètres cubes seulement. L'appareil employé dans toutes les expé-

riences se compose d'une chambre cylindrique en verre A de 4^c,5 environ de diamètre et de 30 centimètres de hauteur ; elle est terminée à une de ses extrémités par un tube capillaire *c* de 25 à 30 centimètres de long ; à son autre ex-



trémité, elle est soudée à un tube barométrique B de 2 centimètres de diamètre et de 1 mètre de hauteur. Ce tube est divisé en millimètres et en parties d'égale capacité. On connaît de même la capacité de la grande chambre et celle du tube capillaire.

Pour se servir de cet appareil, on commence par le dessécher en le faisant traverser pendant vingt-quatre heures par un courant de gaz sec, puis on le place verticalement, de manière que l'extrémité libre du tube barométrique plonge dans une cuve à mercure E; on recourbe à angle droit l'extrémité du tube capillaire supérieur et on la met en communication, par des tubes desséchants à potasse monohydratée, avec une trompe Sprengel et une machine pneumatique ordinaire. On fait d'abord le vide à 2 ou 3 millimètres dans l'appareil et dans la trompe à l'aide de la machine pneumatique, puis on fait marcher la trompe; on obtient ainsi un vide plus parfait que par toute autre méthode. On maintient le vide sec pendant au moins douze heures, puis on ferme au chalumeau la partie supérieure du tube capillaire.

On entoure alors l'appareil d'un manchon de verre D de 6 centimètres environ de diamètre et de plus de 1 mètre de hauteur. L'extrémité inférieure du manchon est fermée par un bouchon de liége, fixé au tube barométrique qui le traverse suivant son axe.

Son extrémité supérieure est fermée par un bouchon traversé par un large tube I communiquant avec un serpentin refroidi. Pour porter l'appareil à une température constante, de 78 degrés par exemple, on porte l'alcool à l'ébullition dans une petite chaudière en cuivre F: la vapeur se rend dans le manchon par un tube de verre *h* qui traverse le bouchon fermant la partie inférieure de ce manchon; la vapeur, après avoir échauffé l'appareil dans toute sa hauteur, va se condenser dans le serpentin K, s'écoule dans le vase L, et retourne à la chaudière par un tube *mp* qui descend jusque près du fond de celle-ci. La vapeur qui s'est condensée dans le manchon retourne elle-même à la chaudière par un tube *n* qui, partant du bouchon inférieur, se réunit à celui *mp* qui ramène le liquide condensé. On a ainsi un courant continu de vapeur qui

permet de maintenir constante la température de l'appareil pendant autant de temps que l'on voudra. Un thermomètre, suspendu dans le manchon à la hauteur de la chambre cylindrique, donne la température de la vapeur.

Pour éviter autant que possible tout refroidissement, on enveloppe le manchon avec un feutre de 1 centimètre d'épaisseur, dont on écarte les bords pendant quelques instants lorsque l'on veut observer le niveau du mercure.

Cet appareil sert 1° pour déterminer la tension de dissociation du sel à employer; 2° pour prendre la densité de vapeur de l'hydrate de chloral; et 3° pour faire agir sur cette vapeur le sel hydraté qui satisfait aux conditions préalablement énumérées.

Nous avons vu que le sel utilisé est l'oxalate neutre de potasse. Avant de l'employer, on le pulvérise et l'on maintient la poudre pendant trois à quatre jours sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré. On se débarrasse ainsi de toute eau hygrométrique ou mécaniquement interposée, ce dont on s'assure par l'analyse du sel desséché [1].

Pour débarrasser la poudre ainsi obtenue de l'air qu'elle peut condenser, on la met dans un petit cylindre en toile fine de platine, fixée à l'extrémité d'un fil de même métal et l'on introduit le cylindre ainsi rempli, sous le mercure, dans la partie supérieure d'un très-large et très-long tube barométrique dont la chambre a un volume de 200 centimètres cubes. Le sel est maintenu vingt-quatre heures dans le vide. On le retire ensuite à l'aide du fil de platine, et en le maintenant sous le mercure, on le fait passer dans l'appareil où on le pousse jusqu'à ce qu'il arrive dans la

---

[1] Une plus longue exposition en présence de l'acide sulfurique fait perdre au sel un peu d'eau de cristallisation, ce qui n'a pas d'inconvénient pour les expériences.

grande chambre vide. On peut, grâce au fil de platine, le maintenir à une distance déterminée du niveau du mercure, ou faire varier cette distance à volonté, de manière à faciliter la diffusion de la vapeur d'eau émise par ce sel.

Pour déterminer, dans cet appareil, la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potasse hydraté, on introduit, avec les précautions que je viens d'indiquer, un poids d'oxalate à peu près égal à celui qui, dans les expériences ultérieures, doit être mis en contact avec l'hydrate de chloral. On maintient la température constante, soit à 78 degrés environ, par un courant de vapeur d'alcool, soit à 100 degrés, par un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que la force élastique de la vapeur d'eau émise par le sel reste sensiblement constante.

La tension, qui pendant les premières heures augmente rapidement, ne varie plus ensuite qu'avec une extrême lenteur. Au bout de douze heures elle a été trouvée de 53 millimètres à 78 degrés et de 182 millimètres à 99°,3. Ces nombres ne représentent pas rigoureusement la tension limite de dissociation. Celle-ci a, par des expériences plus prolongées, pu être fixée à 60 millimètres pour la température de 78°,6 et à 200 millimètres pour la température de 100 degrés.

La méthode que j'ai employée comporte, dans son application au problème proposé, trois modes opératoires différents qui se contrôlent mutuellement. Je les décrirai successivement en indiquant leur valeur relative et les résultats auxquels ils conduisent.

I. — *Premier procédé.*

Dans le premier procédé, qui se présente le plus naturellement à l'esprit, on commence par faire vaporiser dans

l'espace vide un poids connu et convenable ([1]) d'hydrate de chloral; puis, après avoir noté la température et la pression, on introduit l'oxalate neutre de potasse cristallisé et, suivant que la tension augmentera ou non dans l'appareil après un séjour prolongé du sel, on en pourra conclure que l'hydrate de chloral existe ou est complétement décomposé ([2]). Pour cela, introduisons l'oxalate hydraté, dont la tension de dissociation est f, dans la vapeur fournie par l'hydrate de chloral, et ayant une force élastique F plus grande que le double de f.

Si l'hydrate de chloral est complétement décomposé, le sel se trouvera en présence d'une proportion de vapeur d'eau plus grande que celle qu'il peut émettre à la même température; il ne se dissociera donc pas, de sorte qu'après l'introduction du sel hydraté, la tension totale de la vapeur contenue dans l'appareil ne devra pas changer, quelque prolongé que soit son contact avec le sel hydraté: la tension restera égale à F.

Si l'hydrate de chloral existe tout entier à l'état de vapeur non décomposée, le sel devra se dissocier comme dans un gaz sec; la tension totale devra, par suite, augmenter et tendre vers la somme de la force élastique de l'hydrate de chloral et de la tension de dissociation du sel, c'est-à-dire vers $F + f$. Elle l'atteindrait même si la loi des mélanges des gaz et des vapeurs était rigoureusement applicable et si l'hydrate de chloral n'avait pas de tension sensible de dissociation à la température à laquelle on opère.

Si, à la température de l'expérience, la vapeur d'hydrate

([1]) C'est-à-dire tel qu'en passant à l'état gazeux il ait une tension très-inférieure à sa tension maximum à la température à laquelle on opère.

([2]) L'hydrate de chloral était parfaitement pur et bien cristallisé; je le dois à l'obligeance de M. Personne; il fondait à 46 degrés et distillait à la température constante de 97°,5.

de chloral a une certaine tension de dissociation, la tension finale devra dépasser F, tout en restant inférieure à $F + f$.

Ce premier mode opératoire est celui qui paraît le plus simple : c'est celui que j'ai employé d'abord, mais je n'ai pas tardé à constater dans son application des difficultés spéciales; je n'y insisterais même pas si M. Wurtz, qui l'a employé depuis, n'avait cru pouvoir tirer de ses expériences une conclusion contraire à celle à laquelle j'étais arrivé. Ces difficultés tiennent à la lenteur avec laquelle se fait l'efflorescence de l'oxalate neutre de potasse cristallisé.

Nous avons vu plus haut que, même dans le vide, elle ne se produit rapidement que dans les premières heures. Si, au lieu d'opérer dans le vide, on opère dans l'air sec, la dissociation se fera plus lentement; elle se fera beaucoup plus lentement encore au contact d'une vapeur dense, comme celle de l'hydrate de chloral.

Dans la vapeur d'hydrate de chloral, sous faible pression, la dissociation se fait, pendant les premières heures, avec une rapidité comparable à celle que l'on observe dans l'air sec ou dans toute autre vapeur inerte (1); mais elle devient ensuite de plus en plus lente au fur et à mesure que la tension augmente.

Dans la vapeur d'hydrate de chloral prise sous forte pression, ce n'est qu'avec une extrême lenteur que se fait l'efflorescence du sel, même dans les premières heures; mais, dans ce dernier cas comme dans le premier, on

---

(1) En effet, si dans la vapeur d'hydrate de chloral à 100 degrés et sous la pression de $201^{mm},5$ on introduit environ $1^{gr},5$ d'oxalate neutre de potasse (sec et ayant séjourné douze heures dans le vide), on constate qu'au bout d'une heure dix minutes la force élastique de la vapeur d'eau émise par le sel était de 83 millimètres.

La dissociation du sel s'était donc faite dans l'hydrate de chloral, avec une rapidité comparable à celle avec laquelle elle s'est produite, dans les expériences de M. Wurtz, au milieu de la vapeur d'éthylate de chloral.

constate que l'oxalate neutre de potasse se dissocie dans l'hydrate de chloral. Si, par exemple, on introduit l'oxalate dans la vapeur d'hydrate de chloral ayant une pression F telle que la tension $\frac{F}{2}$ de la vapeur d'eau qui se trouverait libre, s'il était entièrement décomposé, serait notablement supérieure à la tension f de dissociation du sel, on constate que la pression augmente peu à peu, quoique très-lentement. L'hydrate de chloral n'était donc pas entièrement décomposé; car, si cela était, la tension $\frac{F}{2}$ de la vapeur d'eau libre dans le mélange eût été notablement supérieure à la tension f de dissociation du sel introduit et, par suite, celui-ci n'aurait pu se dissocier.

Mes expériences préliminaires m'avaient prouvé que l'hydrate existait à l'état de vapeur; mais elles m'avaient en même temps montré l'utilité de modifier les conditions de l'expérience à cause de la lenteur extrême avec laquelle se fait la dissociation du sel dans ces circonstances. M. Wurtz, croyant répéter les expériences que j'avais publiées (sans indiquer, faute de place, la marche suivie), a employé ce premier mode opératoire [1] et est arrivé à des résultats semblables à ceux que j'avais obtenus après le même nombre d'heures de chauffe.

Dans l'une des expériences qu'il donne comme ayant été faite dans les meilleures conditions, à la température de 78 degrés, dans un tube d'Hofmann ordinaire, on voit que l'introduction de l'oxalate neutre de potasse dans la vapeur d'hydrate de chloral fait peu à peu baisser le niveau du mercure de 8 millimètres, de sorte que si l'on calcule la pression F que possède l'hydrate de chloral dans le volume final, en tenant compte du volume de l'oxalate introduit,

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 977 et 1262.

on reconnaît que cette pression a augmenté d'environ 10 millimètres au bout de cinq heures. On en doit conclure que le sel se dissocie dans la vapeur d'hydrate de chloral ayant une tension de $134^{mm},5$. Cet hydrate de chloral n'était donc pas entièrement décomposé, puisque, si cela était, la tension $\frac{134^{mm},5}{2} = 67^{mm},25$ de la vapeur d'eau libre dans le mélange eût été supérieure à la tension de dissociation du sel, et, par suite, celui-ci n'aurait pu se dissocier. On ne peut donc pas conclure de cette expérience que l'hydrate de chloral est entièrement décomposé à 78 degrés en vapeur d'eau et en vapeur de chloral anhydre. La conclusion forcée est qu'il existe, dans l'appareil, de l'hydrate de chloral à l'état de gaz composé, distinct d'un mélange de chloral anhydre et de vapeur d'eau.

Ce premier procédé indique donc nettement le sens du phénomène à observer, surtout quand on opère dans les conditions que nous venons de rappeler; nous allons voir comment, par un second procédé, on peut arriver facilement à obtenir la tension limite du mélange et, par suite, à résoudre plus complètement le problème.

II. — *Second procédé.*

Le second procédé, inverse du premier, consiste à faire vaporiser l'hydrate de chloral dans un espace renfermant déjà une certaine dose de vapeur d'eau émise par le sel hydraté : suivant que la tension de cette vapeur d'eau s'ajoute ou non à celle de l'hydrate de chloral, on en conclut que celui-ci existe ou est décomposé. A cet effet, on n'introduit l'hydrate de chloral dans la chambre barométrique qu'après que l'oxalate neutre de potasse hydraté y a été maintenu assez longtemps pour acquérir sa tension de dissociation.

Expériences à la température de 78 degrés. — Un volume exactement mesuré (1 centimètre cube environ, soit $1^{gr},500$) d'oxalate neutre de potasse pulvérisé, pur, sec et privé d'air par son séjour dans le vide, est introduit dans l'appareil, dont la partie supérieure forme une chambre barométrique de 280 à 300 centimètres cubes. On maintient la température à 78 degrés environ, au moyen d'un courant de vapeur d'alcool, aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que la force élastique de la vapeur d'eau, émise par le sel, y acquière à très-peu près la tension de dissociation pour cette température.

Le sel ainsi effleuri est dans de bonnes conditions pour absorber rapidement de la vapeur d'eau. C'est alors qu'on introduit un poids déterminé d'hydrate de chloral. Au bout d'un quart d'heure environ, on note la pression et on la trouve égale à la somme des pressions calculées pour l'hydrate de chloral et la vapeur précédemment émise par l'oxalate de potasse. Il n'y a donc pas eu absorption de vapeur d'eau dans cette première partie de l'opération. L'expérience continuant, on reconnaît que la pression ainsi observée n'est pas absolument stable : elle diminue lentement d'une petite fraction de sa valeur. C'est ce que l'on peut constater dans le tableau suivant, qui résume les expériences que j'ai faites, en suivant cette marche à une température qui est restée comprise entre 78°,4 et 78°,6 ; le volume final occupé par le mélange était compris entre 289 et 290,5.

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'hydrate de chloral employé...	gr 0,1295	gr 0,130	gr 0,134	gr 0,124
Pression observée après l'introduction de l'hydrate de chloral..................	mm 176,0	mm 172,0	mm 188,0	mm 162,8
Pression observée trente minutes après la première mesure.....................	174,5	171,5	187,0	162,8
Pression observée deux heures après la première mesure........................	171,0	170,2	182,0	162,8

	I.	II.	III.	IV.
	mm	mm	mm	mm
Pression observée cinq heures après la première mesure..........................	169	»	176,0	»
Pression observée neuf heures après la première mesure........................	167	»	173,0	»
Pression observée douze heures après la première mesure.....................	166,9	»	173,0	»
Pression que l'on aurait observée dans l'hypothèse où il n'y aurait aucune tension de dissociation de l'hydrate de chloral, ni action réciproque des vapeurs..................................	179,7	180,5	184,0	175,1
Pression que l'on aurait observée dans l'hypothèse d'une décomposition totale.	119,7	120	124	115

Ainsi la vapeur d'hydrate de chloral, loin de se conduire, en présence du sel effleuri, comme une vapeur entièrement décomposée en volumes égaux de chloral anhydre et d'eau, ayant chacun une tension d'environ 60 millimètres, se comporte au contraire comme un composé défini ayant à peine une tension sensible de dissociation [1]. On pourrait se demander si la présence du chloral dans le mélange n'empêchait pas l'absorption par le sel effleuri de la vapeur d'eau, qui s'y trouvait à l'état libre. Il n'en est rien : en effet, après avoir vaporisé l'hydrate de chloral dans l'espace où se trouve le sel effleuri, et avoir constaté la lenteur extrême avec laquelle varie la pression, j'introduis une ampoule contenant une quantité d'eau inférieure à celle qu'aurait fournie l'hydrate de chloral s'il s'était décomposé en eau et en chloral anhydre au moment de la vaporisation.

Dans ces circonstances, on voit, et l'expérience a été répétée plusieurs fois, qu'au bout d'un quart d'heure les $\frac{40}{100}$ environ, et au bout d'une demi-heure les $\frac{60}{100}$ de la va-

[1] La différence entre la tension théorique et la tension observée peut être attribuée, au moins en partie, à l'inexactitude de la loi des mélanges des gaz et des vapeurs.

peur d'eau introduite ont été absorbés ([1]); le reste finit par disparaître, mais plus lentement. Il en aurait été de même pour la vapeur d'eau provenant de l'hydrate de chloral, si cet hydrate s'était réellement décomposé en se vaporisant. Le tableau qui précède montre qu'il ne s'est rien produit de semblable.

L'hydrate de chloral existe donc à l'état de composé défini gazeux, à la température de 78 degrés.

Expériences à la température de 100 *degrés.* — D'après les faits qui précèdent, la vapeur d'hydrate de chloral paraît avoir une tension de dissociation sensible, quoique très-faible à 78 degrés; il est dès lors évident que si l'on opère à une température plus élevée, à 100 degrés par exemple, la tension de dissociation de la vapeur d'hydrate de chloral sera plus forte qu'à 78 degrés.

A la nouvelle température, comme à la première, il est indispensable de se placer dans des conditions telles que la loi des mélanges des gaz et des vapeurs soit applicable, c'est-à-dire qu'il faut opérer sous de faibles pressions. En effet, M. V. Regnault a démontré que, dans les mélanges de deux vapeurs fournies par des corps susceptibles de dissolution réciproque, la tension totale observée est toujours, pour les fortes pressions, très-inférieure à la somme des pressions partielles; elle peut même, dans le voisinage du point de saturation, ne pas dépasser la tension de l'une des vapeurs isolées. *Les expériences faites sous des pressions un peu fortes ne sauraient donc conduire à aucune conclusion* ([2]). Il faut opérer sous une pression aussi faible que possible.

([1]) Le sel était maintenu à une distance verticale de 35 centimètres au-dessus de la surface du mercure, sur laquelle se produisait la vaporisation de l'eau. La vapeur d'eau devait donc se diffuser dans le mélange gazeux pour arriver au contact du sel effleuri.

([2]) J'ai constaté, par des expériences directes faites dans le même appa-

On y parvient en introduisant dans la chambre barométrique où se trouve le sel effleuri un poids d'hydrate de chloral qui ne doit guère dépasser 250 milligrammes pour l'appareil que j'ai employé. La force élastique de la vapeur d'eau que fournirait ce poids d'hydrate de chloral dans l'hypothèse d'une décomposition totale serait alors inférieure à la tension de dissociation du sel. Dans ces conditions, pour un volume gazeux supérieur à 300 centimètres cubes, et la température étant maintenue entre 99 degrés et 99°,5, voici ce que j'ai observé :

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'hydrate de chloral employé....	gr 0,256	gr 0,239	gr 0,214	gr 0,197
Pression observée quelques minutes après l'introduction de l'hydrate de chloral...	mm 396,5	mm 386,0	mm 366,0	mm 364,5
Pression observée trente minutes après la première mesure....................	395,5	384,5	364,0	364,0
Pression observée deux heures après la première mesure........................	393,0	382,0	360,0	362,6
Pression observée cinq heures après la première mesure........................	389,0	376,0	355,5	361,4
Pression observée neuf heures après la première mesure........................	385,5	374,7	354,8	359,2
Pression observée douze heures après la première mesure........................	382,5	374,7	354,8	358,2
Pression observée vingt-quatre heures après la première mesure..................	382,0	»	354,8	358,2

reil, qu'un mélange d'hydrate de chloral et de vapeur d'eau, ayant des tensions séparées de 443 millimètres et de 227 millimètres, acquérait seulement une tension de 612 millimètres au lieu de la tension de 670 millimètres qu'indique la loi des mélanges et des vapeurs. J'ai constaté de même, par des observations qui seront publiées ultérieurement, que si, dans l'appareil contenant de l'alcool méthylique sous une pression de 450 à 500 millimètres, on introduisait un poids de méthylate de chloral capable d'acquérir dans le même espace une tension de 80 millimètres, la tension totale ne dépassait pas la tension de l'alcool méthylique seul. J'ai reconnu qu'au contraire la loi de Dalton s'appliquait aux mélanges d'hydrate de chloral et d'eau comme aux mélanges d'alcool méthylique et de méthylate de chloral quand on opérait sous basse pression.

	I.	II.	III.	IV.
Pression que l'on aurait observée dans l'hypothèse où il n'y aurait aucune tension de dissociation, ni action réciproque des vapeurs	429,0	414,0	381,6	380,0
Pression que l'on aurait observée dans l'hypothèse d'une décomposition totale	314,5	307,0	290,8	290,0

Les pressions observées : 382 millimètres, $374^{mm},7$, $354^{mm},8$ et $358^{mm},2$ démontrent que, loin de se conduire à 100 degrés, en présence du sel effleuri, comme une vapeur entièrement résolue en volumes égaux de chloral anhydre et d'eau, ayant chacun une tension d'environ 150 millimètres, l'hydrate de chloral gazeux se comporte au contraire comme un composé défini ayant une faible tension de dissociation, et encore la différence entre la tension totale théorique et la tension observée pourrait-elle être attribuée, au moins en partie, à quelque action réciproque des vapeurs. L'hydrate de chloral existe donc à l'état de composé défini gazeux à la température de 99 degrés comme à celle de 78 degrés.

III. — *Troisième procédé.*

Le troisième procédé est d'une application plus simple que les précédents ; il exige comme eux la connaissance de la tension de dissociation du sel.

On détermine d'abord la vaporisation d'un poids connu d'hydrate de chloral dans l'appareil ; on note le volume et la pression, puis on introduit dans cette vapeur un corps qui soit capable d'absorber une partie de la vapeur d'eau libre que l'hydrate de chloral pourrait contenir.

Au premier abord, l'emploi de corps desséchants, comme le chlorure de calcium, semble devoir résoudre le problème et par suite permettre de reconnaître si un gaz est un composé défini ou un mélange d'un gaz et de vapeur d'eau.

Mais on rencontre une difficulté qui limite le nombre des substances susceptibles d'être utilisées.

Le chlorure de calcium dégage beaucoup plus de chaleur que la vapeur de chloral anhydre en se combinant avec la vapeur d'eau; il s'emparerait en conséquence de l'eau, que celle-ci soit libre ou combinée au chloral, et ce phénomène chimique empêcherait toute conclusion relative à la constitution physique de la vapeur. Le chlorure de calcium devra donc être rejeté, ainsi que tous les composés qui dégagent beaucoup de chaleur en s'hydratant.

Le corps employé, tout en étant avide d'eau, doit dégager moins de chaleur que le chloral en se combinant avec l'eau. Ce n'est que s'il remplit cette condition qu'il ne décomposera pas l'hydrate de chloral. Ce corps est encore l'oxalate neutre de potasse pur; mais, pour cette expérience, il doit avoir été complétement déshydraté par son séjour à l'étuve à 100 degrés.

Le poids d'hydrate de chloral employé doit être tel que la vapeur d'eau qu'il contiendrait, à l'état libre, dans l'hypothèse d'une décomposition complète, ait une tension supérieure à la tension de dissociation du sel.

C'est ce qui a été réalisé dans les expériences suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'hydrate de chloral employé.	gr 0,191	gr 0,195	gr 0,4975	gr 0,5195
Température de la vapeur............	78°,2 à 78°,4		99°,2 à 99°,3	
Pression observée avant l'introduction du sel déshydraté..................	mm 181,3	mm 185,6	mm 440,5	mm 452,0
Pression observée deux heures après l'introduction du sel hydraté..........	181,5	185,0	440,0	452,0
Pression observée cinq heures après l'introduction du sel hydraté..........	181,5	185,0	440,0	452,0
Pression observée neuf heures après l'introduction du sel hydraté..........	181,5	185,0	440,0	452,0
Pression observée vingt heures après l'introduction du sel hydraté.........	181,5	»	440,0	452,0

L'introduction de l'oxalate neutre de potasse pur, com-

plétement déshydraté, n'a donc pas fait varier la pression de la vapeur d'hydrate de chloral. Or, si cet hydrate de chloral était un simple mélange de chloral anhydre et de vapeur d'eau, la force élastique de cette vapeur d'eau $\frac{185^{mm}}{2} = 92^{mm},5$ dans une expérience faite à 78 degrés, et $\frac{452}{2} = 226^{mm}$ dans une expérience faite à 99 degrés, étant très-supérieure à la tension de dissociation du sel pour la température correspondante, le sel déshydraté se serait emparé de toute la quantité de cette vapeur qui correspond à l'excès de sa force élastique primitive sur la tension de dissociation du sel, et, par suite, la pression du mélange aurait notablement diminué.

Le tableau qui précède montre qu'il ne s'est rien produit de semblable, quoique le contact de la vapeur avec le sel ait été maintenu pendant vingt heures.

J'ai complété l'une des expériences faites à 78 degrés par une vérification qui la rend encore plus démonstrative. Après avoir constaté que le volume restait constant, j'ai introduit dans la vapeur d'hydrate de chloral une ampoule contenant un peu moins d'eau que n'en aurait fourni l'hydrate de chloral s'il avait été entièrement décomposé; j'ai alors observé que cette eau est absorbée d'abord rapidement par le sel, puis plus lentement, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que la quantité qui correspond sensiblement à la tension de dissociation de l'oxalate de potasse.

On est donc amené, par ce dernier procédé, à la même conclusion que par le précédent, à savoir que l'hydrate de chloral existe à l'état gazeux.

En résumé, la méthode nouvelle que j'ai appliquée dans ce Mémoire prouve :

1° Que la vapeur d'hydrate de chloral n'a, à 78 de-

grés, qu'une tension de dissociation à peine sensible.

2° Que, si à 100 degrés la tension de dissociation est sensible, la plus grande partie de la vapeur d'hydrate de chloral n'en existe pas moins, à cette température, comme à 78 degrés, à *l'état de composé défini gazeux*, *distinct d'un mélange de deux vapeurs;*

3° *Que son équivalent en volumes correspond à* 8 *volumes*, comme M. Dumas l'a annoncé le premier.

Cette conclusion est celle à laquelle M. Berthelot a été conduit également, par l'étude calorimétrique de l'hydrate de chloral, sous ses trois états solide, liquide et gazeux.

RAPPORT

SUR L'INTÉRÊT QUE PRÉSENTE LA CONSERVATION DE CERTAINS BLOCS ERRATIQUES SITUÉS SUR LE TERRITOIRE FRANÇAIS, ET SUR L'OUVRAGE DE MM. FALSAN ET CHANTRE, RELATIF AUX ANCIENS GLACIERS ET AU TERRAIN ERRATIQUE DE LA PARTIE MOYENNE DU BASSIN DU RHÔNE;

PAR M. DAUBRÉE.

Les vestiges imposants que la période glaciaire a laissés à la surface de l'Europe, antérieurement à la période actuelle, sont des témoins irrécusables d'un phénomène d'un haut intérêt. Non-seulement ce phénomène représente un régime climatérique bien différent de celui dans lequel nous vivons, mais encore il a exercé une influence des plus considérables sur le relief d'une partie des continents, ainsi que sur la nature et la disposition des alluvions qui en recouvrent de vastes étendues.

Des surfaces polies et striées, caractéristiques du frotte-

ment des glaciers, se reconnaissent çà et là sur les roches, lorsqu'elles ne se sont pas désagrégées ultérieurement et qu'elles n'ont pas été recouvertes par la terre végétale; mais ce sont des circonstances comparativement rares. Les vestiges glaciaires les plus fréquents consistent dans les *blocs erratiques*, qui sont disséminés de toutes parts; quelquefois ils sont encore accumulés les uns sur les autres à l'état de moraines.

Le fait fondamental que ces blocs servent à constater a paru si surprenant qu'on n'y aurait pas ajouté foi, sans les preuves les plus démonstratives. Aujourd'hui, ce fait n'est plus douteux; aussi les blocs erratiques, que des caractères certains distinguent des blocs épars ordinaires, sont-ils à considérer comme d'importants monuments de l'histoire du globe, de véritables monuments historiques.

Mais, en beaucoup de lieux, ces blocs sont évidemment recherchés comme matériaux de construction; ce sont souvent des roches cristallines, très-résistantes, qui sont d'autant plus appréciées que, transportées par d'anciens glaciers, des régions élevées où elles s'étaient formées, elles ont été apportées au milieu de plaines dépourvues de cette sorte de matériaux. Aussi ces blocs erratiques sont-ils, de toutes parts, exploités de la manière la plus active, et chaque jour leur nombre diminue considérablement. Si cette destruction continue, nos descendants, privés de la vue de ces témoins du passé, pourront à peine croire au phénomène imposant qu'ils caractérisent avec certitude.

Bien des personnes, même en dehors des géologues, se sont émues de cette destruction que l'on pourrait qualifier d'acte de vandalisme, et des moyens ont été proposés pour y porter remède, au moins dans une certaine mesure.

En Suisse, des mesures conservatrices ont été prises, à la suite d'un Rapport fait en 1867, par la Commission géo-

logique suisse, présidée par M. Studer, et sur l'initiative de deux savants très-distingués, MM. Alphonse Favre et Soret. Les résultats auxquels ont abouti les efforts persévérants de ces savants sont consignés, chaque année, dans des rapports spéciaux. Dans le canton d'Argovie par exemple, sous l'active direction du conseiller d'État chargé du département de l'Instruction publique, plusieurs circulaires contenant des instructions ont été publiées; des conférences à ce sujet ont été faites par un professeur aux régents des diverses écoles cantonales, qui ont été invités à indiquer, sur des sections d'une carte à grande échelle, les principaux blocs erratiques de leur district.

Dans la partie de la France qui appartient au département de la Haute-Savoie, les blocs erratiques ont également bénéficié des efforts des deux naturalistes suisses.

Mais les dépôts glaciaires ne sont pas restreints à ces régions de hautes montagnes; ils s'étendent sur une partie du sud-est de la France, et ils y présentent des caractères qui les rendent particulièrement intéressants, ainsi qu'il résulte d'un travail que deux géologues de Lyon viennent de terminer.

Déjà, au retour de son voyage en Provence, de Saussure avait signalé les blocs d'Auberive. En 1837, M. Itier décrivit les blocs alpins, dispersés au sommet des montagnes du Buget, près de la Chartreuse-de-Portes. En même temps, MM. Fournet, Leymerie, Thiollière poursuivaient les mêmes études dans toute la région; mais ces observateurs distingués n'avaient pu se dégager de l'hypothèse d'un transport par de grands cours d'eau.

Quelques années plus tard, en 1858, M. E. Benoît, imitant MM. Édouard Colomb et Blanchet, attribua ces phénomènes à l'influence plus ou moins directe d'anciens

glaciers, qui auraient envahi la vallée du Rhône jusqu'à Lyon, Bourg et Vienne. Il reconnut alors des moraines calcaires provenant de petits glaciers jurassiens. Dans le Dauphiné, M. Scipion Gras et surtout M. Lory ont fait sur la même question des études bien connues.

Sur l'invitation de M. Alphonse Favre, qui avait étudié de la manière la plus précise ces phénomènes, tant en Suisse que dans la Haute-Savoie, MM. Falsan et Chantre poursuivirent avec activité les études qui avaient été faites antérieurement sur le bassin du Rhône.

Après dix années d'exploration, ils ont tracé les résultats de leurs recherches sur six cartes du Dépôt de la Guerre au $\frac{1}{80000}$. Le terrain glaciaire, au lieu d'y être représenté par des teintes plates, y est figuré par des systèmes de lignes, analogues à celles qui sont adoptées pour indiquer les courants. Ces lignes, qui ne sont en quelque sorte que la reproduction complète des stries gravées par les glaciers sur les rochers du bassin du Rhône, ont été relevées avec beaucoup de soin par les auteurs de la carte: elles expriment donc le sens des mouvements des anciens glaciers.

C'est ainsi qu'on reconnaît que ces anciens glaciers avaient des proportions colossales. A Culoz, à Chambéry, à Grenoble, l'épaisseur de la glace approchait de 1000 mètres. Cette masse de glace était rencontrée par une autre branche du glacier du Rhône, qui d'une part, par un rebroussement sous un angle d'environ 45 degrés, remontait au nord, au lieu de descendre vers le midi, et, d'autre part, envahissait la grande vallée de la Suisse pour descendre dans celle du Rhin, à partir des montagnes du Buget et de la Chartreuse, au milieu desquelles le grand glacier poussait des rameaux, rencontrant de petits glaciers locaux. Le niveau supérieur de la glace s'abaissait constamment vers l'ouest, et cet abaissement était propor-

tionnel à l'épanouissement horizontal du glacier, au milieu des plaines du Dauphiné, du Lyonnais et dans celles des Dombes. Dans le Bas-Dauphiné, une espèce de seuil formé par de la molasse s'opposait à l'écoulement de la glace vers le midi, et la forçait à se diriger vers la Bresse.

Depuis Bourg jusqu'à Vienne, Thodure et au delà, en passant par Lyon, on peut suivre, sans interruption, les moraines terminales de cet immense glacier épanoui en éventail : son vaste périmètre était compris entre les Alpes de la Savoie et du Dauphiné, d'un côté; et, de l'autre, entre les montagnes du Beaujolais et du Lyonnais. Le passage de la glace est attesté, soit par des stries gravées sur les rochers, soit par des amas de cailloux striés, soit enfin par des blocs erratiques.

Un texte explicatif accompagnera la carte, pour servir à la monographie géologique des anciens glaciers et du terrain erratique de la partie moyenne du bassin du Rhône. Le travail est complété par des coupes longitudinales et transversales de l'ancien glacier du Rhône, ainsi que par une série de figures des principaux blocs, assez habilement représentés pour en donner une idée exacte, de moraines et de surfaces moutonnées et striées, caractéristiques du frottement des glaciers.

Quelque intéressants que soient ces monuments de notre ancienne histoire, ils disparaissent chaque jour, comme il a été dit plus haut. Les blocs du mont de Sion, ceux du Vuache sont exploités sans relâche, le bloc de la Commanderie, près de Belley, vient d'être détruit, de même que celui de la Chartreuse de Cortez, qui était célèbre pour avoir été signalé le premier sur le sommet des montagnes du Buget; un bloc gigantesque, situé à Saint-Genis-Laval, près de Lyon, au milieu d'un pays granitique, vient d'être brisé pour servir à la construction d'une maison, et le

beau bloc de granite porphyroïde, la belle pierre Vieillette, qui dominait le marais des Échecs-en-Dombes, a subi le même sort. En Beaujolais on ne brise pas les blocs, mais on les enfouit dans des fosses profondes; puis on les couvre de terre et de plants de vignes : c'est ainsi qu'à Nuelle, à Durette et ailleurs, la physionomie des anciennes moraines se modifie chaque année.

Il est donc temps d'agir activement, afin d'épargner à notre pays la perte irréparable d'objets scientifiques; il ne s'agit d'ailleurs que de la protection d'un nombre très-restreint de ces blocs, c'est-à-dire de ceux qui méritent d'être conservés à cause de leur volume considérable, de leur position étrange ou caractéristique, ou bien enfin des légendes qui s'y rattachent.

Des contrées de la France, autres que les Alpes, présentent également d'imposants monuments, des phénomènes erratiques : telles sont particulièrement les Vosges et les Pyrénées.

Dans un Rapport étendu et intéressant, qu'il a bien voulu nous adresser, M. Alphonse Favre nous a fait connaître :

1° Ce qui a été déjà fait pour la conservation des blocs erratiques sur le territoire français, dans le département de la Haute-Savoie, à la suite de demandes que, pendant dix ans, il a adressées en commun, avec M. le professeur Soret, à MM. les Préfets de la Haute-Savoie, aux Présidents de la Société géologique de France, etc.; et de négociations fort longues, quoique ces deux savants aient rencontré, toujours et partout, la plus parfaite obligeance.

2° Ce qui a été fait sur le territoire suisse pour la conservation des blocs erratiques, à la suite des propositions faites en 1866; presque tous les gouvernements de cantons se sont empressés de faire rechercher les masses erra-

tiques, non-seulement par suite de la recommandation du département fédéral de l'Intérieur, mais parce qu'ils y étaient poussés par les Sociétés cantonales d'Histoire naturelle. C'est ainsi que la recherche des blocs erratiques est devenue partout populaire parmi les naturalistes de toutes sortes : botanistes, pharmaciens, entomologistes, géologues et autres.

3° Les mesures qui seraient à prendre pour conserver quelques-uns des blocs erratiques situés sur le territoire français.

Ce Rapport de M. Alphonse Favre, auquel sont joints de nombreux documents imprimés, sera du plus grand secours dans la question qui nous occupe.

Dans un récent Comité secret, l'Académie a manifesté l'intérêt qu'elle porte à ces blocs erratiques, à titre de véritables monuments, en nommant dans son sein une Commission spéciale chargée de veiller à la conservation de ceux de ces blocs qui sont les plus intéressants, Commission qui, dans les principales régions, aura des délégués pour atteindre ce but.

EXPÉRIENCES SUR LA DÉCHARGE DISRUPTIVE,

FAITES AVEC LA PILE A CHLORURE D'ARGENT [1];

PAR MM. WARREN DE LA RUE ET HUGO W. MULLER.

(Extrait par M. MASCART.)

I. — *Description et usage de la pile.*

Il y a quelques années [2], nous avons eu l'honneur de soumettre à l'Académie les résultats des expériences faites avec la pile constante à chlorure d'argent. La pile dont nous nous sommes servis en 1875 était de 3240 éléments; dans ce moment, nous avons 8040 éléments en action et 2960 nouveaux prêts à être chargés, ce qui fera un total de 11000 éléments. Tout d'abord la pile était composée d'éléments en forme de tubes ouverts par le haut, et le zinc était amalgamé. Plus tard, les tubes furent fermés avec des bouchons de caoutchouc vulcanisé percés d'un trou pour laisser passer la baguette de zinc; un fil d'argent communiquant avec le chlorure d'argent en poudre passait entre le bouchon et la paroi du tube et était couvert de plusieurs feuilles minces de gutta-percha pour le protéger contre l'action du soufre renfermé dans le caoutchouc vulcanisé et pour empêcher le contact avec la baguette de zinc. L'amalgamation du zinc a l'avantage d'empêcher l'énergique adhérence du chloroxyde de zinc qui se forme dans la pile, mais elle présente l'inconvénient grave d'amalgamer peu à peu et finalement de couper le fil d'argent [3]; nous

---

(1) *Phil. Trans.*, Part I, vol. 169, p. 55-121.

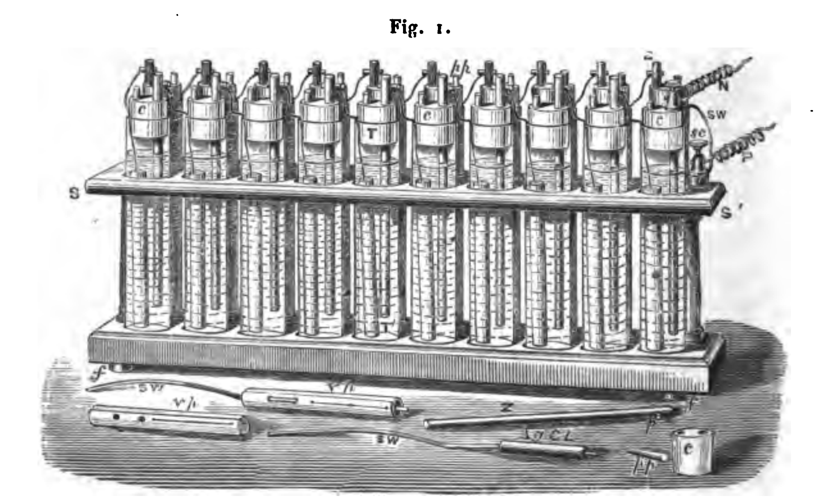
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 794-798 (1868); t. LXXXI, p. 686-746 (1875).

(3) On peut remplacer l'argent par le platine, mais cette substitution serait très-dispendieuse.

avons préféré ne pas amalgamer le zinc quand la pile doit être en action pendant une ou plusieurs années. Enfin on a employé, comme en 1868, le chlorure d'argent fondu, ce qui diminue la résistance, comme on le verra plus loin, et l'on a substitué aux bouchons de caoutchouc vulcanisé, qui faisaient souvent fendre les tubes, des bouchons de paraffine.

La *fig.* 1 représente une pile de 20 éléments, sous la

Fig. 1.



dernière forme que nous avons adoptée. On a dessiné à part les parties dont elle se compose, savoir la tige de zinc Z, le cylindre de chlorure d'argent Ag Cl, fondu sur le fil d'argent aplati SW, le cylindre de parchemin végétal V*p* ouvert auxdeux bouts, ce même cylindre de parchemin en place autour du cylindre de chlorure d'argent, enfin le bouchon en paraffine C, percé de deux trous par l'un desquels passe la tige de zinc et dont l'autre sert à l'introduction du liquide; ce dernier est ensuite fermé par une petite tige de paraffine *pp*. Le parchemin a pour but d'empêcher le contact du zinc et du chlorure; il est enroulé plusieurs fois sur un moule pour en former un cylindre, puis collé

sur le bord par un vernis à la gomme laque et serré par un fil pour empêcher qu'il se déroule.

Les vases sont des tubes de verre à fond plat de 14 centimètres de hauteur et 28 millimètres de diamètre ; les fils d'argent sont des lames de $20^c,32$ de longueur, de $1^{mm},27$ de largeur et de $0^{mm},23$ d'épaisseur, pesant chacune $0^{gr},88$. Les baguettes de chlorure d'argent ont 54 millimètres de long, $7^{mm},6$ de diamètre et pèsent $12^{gr},97$. Les tiges de zinc ont $15^c,24$ de longueur, $5^{mm},6$ de diamètre et sont percées à la partie supérieure d'un trou de $2^{mm},5$ de diamètre, dans lequel le fil d'argent de l'élément voisin est introduit et serré par une goupille [1].

Le liquide employé est une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, renfermant 23 grammes de sel par litre d'eau. Les vases peuvent être clos d'une manière absolue sans craindre un dégagement d'hydrogène, en fondant le bouchon de paraffine, à l'aide d'un fer chaud, le long de la paroi du verre et autour de la tige de zinc. Généralement on casse beaucoup de tubes, soit au moment de la fermeture, soit sans cause apparente, et le plus souvent par le fond après que le liquide a été introduit; la perte peut atteindre 33 pour 100.

Les vases d'une série de 20 éléments sont placés sur une monture en acajou SS′ portée par quatre pieds d'ébonite *f*, de $1^c,2$ de hauteur. Des fils N et P couverts de gutta-percha, le second supporté par une vis de pression *sc*, isolée sur de l'ébonite, permettent de relier chaque série de 20 éléments avec les suivants.

Ces séries sont rangées dans des armoires renfermant les unes 1080 éléments, les autres 1200.

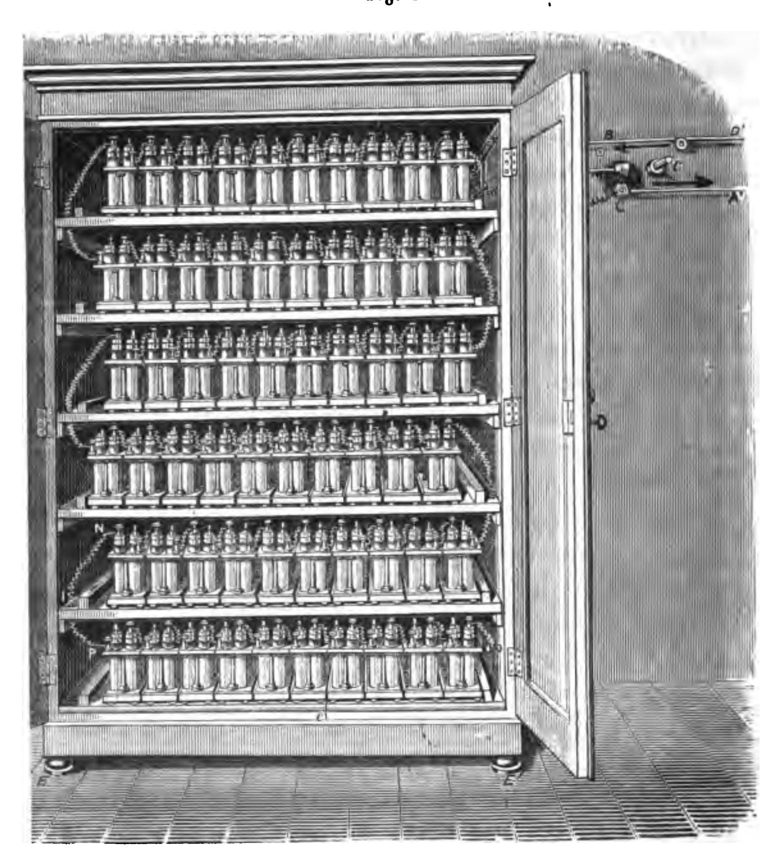
La *fig.* 2 représente une pile de 1200 éléments dans une armoire, posée sur des pieds en ébonite E, dont les dimen-

---

[1] Le prix du chlorure d'argent et de l'argent, y compris le travail, est d'environ $2^{fr},50$ par élément.

sions intérieures sont 1^{m},409 de hauteur, 1^{m},067 de largeur et 0^{m},4317 de profondeur.

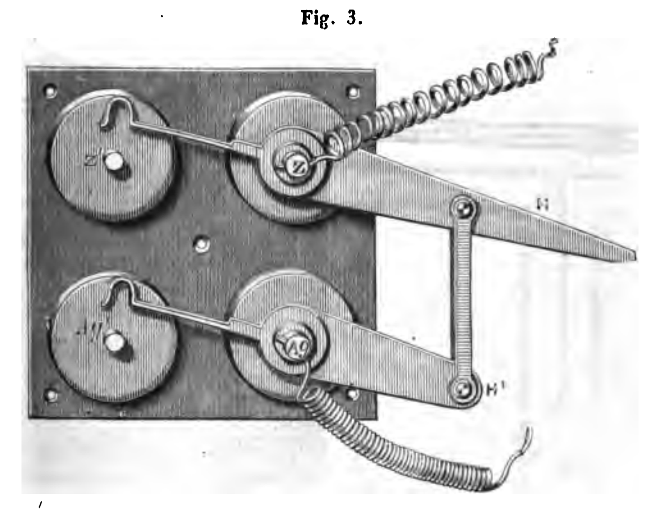
Fig. 2.



Dans l'intérieur de chaque armoire, sur la droite, est une sorte de clef (*fig.* 3 et 4) qui permet de mettre les pôles en communication avec deux conducteurs A*g'* et Z', terminés au dehors (*fig.* 5) par des cavités dans lesquelles on peut introduire des chevilles de contact *h* et *h'*. Des fils conducteurs de 1^{mm},58 de diamètre, recouverts de gutta-

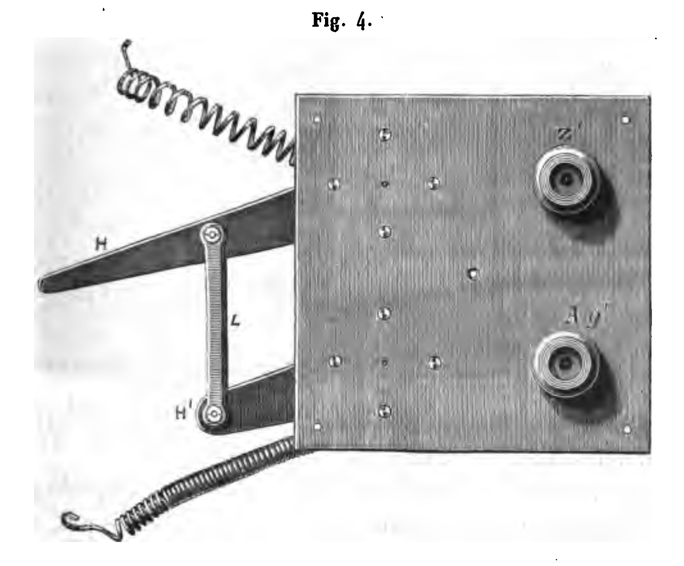
percha, sont installés le long du mur, et l'un d'eux est

Fig. 3.



interrompu en C dans le voisinage de chaque armoire par

Fig. 4.



deux pièces métalliques A et Z, distantes de 1^c,6; on peut

introduire dans le circuit la pile correspondante à l'aide des chevilles *h* et *h'*, ou bien isoler ces deux dernières dans

Fig. 5.



des cavités en ébonite disposées à cet effet et réunir les conducteurs A et Z par une cheville métallique.

La pile fonctionne d'autant mieux qu'on l'emploie plus fréquemment; quand elle reste longtemps en repos, il se forme une couche très-adhérente d'oxychlorure de zinc qui introduit une énorme résistance dans chaque élément

et réduit beaucoup l'intensité du courant que l'on peut obtenir dans un circuit de faible résistance ; cet inconvénient est négligeable quand il s'agit d'étudier les distances explosives ou de faire des expériences avec les tubes à gaz raréfiés.

L'intensité du courant est remarquablement constante : si l'on ferme la pile par un circuit peu résistant muni d'un galvanomètre, l'aiguille reste immobile pendant plusieurs heures ; nous avons eu l'occasion de le vérifier bien des fois. Ainsi une pile de 10 éléments fut réunie par deux galvanomètres avec un vase renfermant une dissolution de 1 partie d'azotate d'argent dans 5 parties d'eau. Les deux électrodes étaient en argent et furent pesées au commencement et à la fin de l'expérience. Le courant fut continué pendant une heure, les deux galvanomètres indiquant des déviations absolument constantes :

L'électrode positive avait perdu.......	$0^{gr},617$
L'électrode négative avait gagné.......	$0,616$
Moyenne........	$0,6165$

ce qui faisait $\frac{0,6165}{3600} = 0^{gr},0001713$ par seconde.

La résistance de la pile était de 55 ohms, celle de l'électrolyte de 3 ohms et celle des galvanomètres de 5,24, formant un total de $63^{ohm},24$. La réduction d'argent par chaque élément pour une résistance de 1 ohm est donc, pendant une seconde, de

$$\frac{0,0001713 \times 63,24}{10} = 0^{gr},0010833.$$

Une expérience semblable, faite avec un voltamètre dont la résistance était de 20 ohms, a donné en 360 secondes $7^{cc},2133$ de gaz mélangés, ramenés aux conditions normales de température et de pression, ce qui correspond à $0^{gr},001035$ d'argent réduit par seconde et par élément pour une résistance de 1 ohm. Si l'on admet que les résistances

ont été bien mesurées, il en résulterait que dans ce dernier cas environ 5 pour 100 du courant auraient passé sans produire une décomposition correspondante de l'eau.

Pour éliminer les petites erreurs dues à l'évaluation de la résistance intérieure, on a groupé 10 éléments en surface, de façon à en constituer un seul dont la résistance était de $0^{ohm},297$; on l'a réuni à un électrolyte à nitrate d'argent avec des résistances totales qui ont varié de 1,672 à $106^{ohm},175$. La déviation du galvanomètre est restée constante pendant trente heures et la moyenne de quatre expériences a donné $1^{mgr},0945$ d'argent réduit par seconde pour une résistance de 1 ohm. Comme la force électromotrice de la pile est égale à $1^{volt},03$, il en résulte pour 1 volt et 1 ohm $1^{mgr},0626$, au lieu de $1^{mgr},1363$, nombre donné par M. Kohlrausch.

La force électromotrice de la pile à chlorure d'argent a été déterminée plusieurs fois par comparaison avec l'étalon à sulfate de mercure de Latimer-Clark, lequel est de $1^{volt},457$, en mesurant l'intensité du courant obtenu dans un circuit de très-grande résistance. On a obtenu ainsi les nombres

1,059
1,002
1,031

dont la moyenne est 1,03.

La résistance intérieure de la pile dépend de la distance du zinc au chlorure d'argent, et surtout de l'état du chlorure, suivant qu'il est en poudre ou en baguettes fondues. La résistance des éléments à chlorure en poudre est d'environ 15 ohms; elle est seulement de 5 ohms quand le chlorure est fondu. Toutefois cette résistance augmente graduellement et d'une manière continue, à cause du dépôt adhérent d'oxychlorure qui se forme sur la tige de zinc.

Nous avons déterminé aussi la force électromotrice des

éléments dans lesquels on remplace le chlorure d'argent par un autre sel haloïde et nous avons trouvé :

	volt
Pour le chlorure d'argent.........	1,03
» bromure »	0,908
» iodure »	0,758

Ces éléments peuvent être combinés avec les éléments à chlorure, de manière à constituer un nombre exact de volts. Ainsi :

	volts
3 éléments au chlorure valent 3 × 1,03...	3,09
1 élément au bromure..................	0,908
Total pour 4 éléments...........	3,998
Moyenne pour 1 élément.........	0,9995

ou sensiblement 1 volt.

Quand le dépôt d'oxychlorure a donné lieu à une grande diminution de l'intensité du courant dans un court circuit, il convient de remettre la pile en état en grattant les tiges de zinc, ce qui se fait sans difficulté. Ainsi 2400 éléments chargés le 15 décembre 1875, après avoir fermé la pile par un court circuit pendant une demi-heure pour bien la mettre en marche, donnaient dans un voltamètre 2 centimètres cubes de mélange gazeux par minute; le 9 avril 1877 la pile ne donnait plus que $0^{cc},45$ par minute. Alors 20 éléments furent démontés, les zincs grattés, et cette pile de 20 éléments donna $2^{cc},85$ par minute. Toutes les piles furent alors remises en état : les piles n°s 6 et 7 contenant chacune 1200 éléments donnèrent chacune, après dix mois, 514 grammes d'oxychlorure de zinc ; la pile n° 5 de 1200 éléments fournit 894 grammes, et la pile n° 4 de 1200 éléments 809 grammes, seize mois après avoir été chargée ([1]).

([1]) On a reconnu depuis qu'un moyen très-expéditif de remettre la pile en état consiste à introduire dans chaque élément, qui renferme

Le dépôt d'oxychlorure est en plaques hexagonales et correspond à la formule $15ZnO, 3ZnCl^2 + 20H^2O$, comme l'indiquent les analyses suivantes :

	Trouvé.			Calculé.
Zn...........	58,33	58,33	»	59,07
O............	»	»	»	12,08
Cl..........	11,82	11,82	11,40	10,72
H^2O.........	17,40	16,20	»	18,13

Cette formation d'oxychlorure de zinc n'est pas particulière à la pile au chlorure d'argent ; elle a lieu aussi dans toutes les piles où le zinc plonge dans une dissolution d'un chlorure neutre (chlorure de zinc, chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque).

II. — *Disposition des appareils.*

Pour mesurer la longueur de l'étincelle, nous employons le micromètre à décharges représenté par la *fig.* 6. La monture est en ébonite. Le pas de la vis est de $\frac{1}{50}$ de pouce et le bouton d'ébonite A permet d'évaluer $\frac{1}{10000}$ de pouce sans difficulté. On peut adapter à la partie inférieure de la vis des extrémités polaires de différentes formes, et mesurer des distances entre elles et le plateau inférieur D jusqu'à $29^{mm},5$. Les bornes C et C′ communiquent séparément avec la vis et le plateau et servent à attacher les fils de communication.

Le même instrument peut être placé sous la cloche d'une pompe pneumatique, quand on désire faire des expériences dans l'air atmosphérique ou dans d'autres gaz à différentes pressions (*fig.* 17).

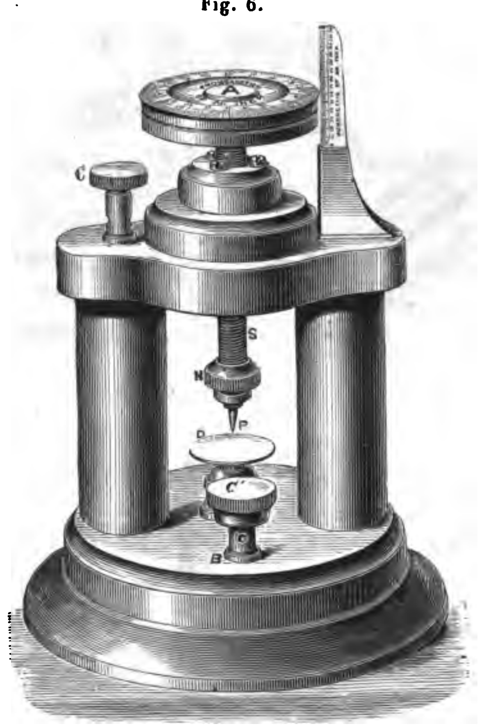
Le commutateur est représenté par les *fig.* 7 et 8. Les

---

55 centimètres cubes de liquide, 1 centimètre cube d'une dissolution d'acide chlorhydrique de densité égale à 1,16.

pôles de la pile communiquent avec deux lames métalliques S et S′ que l'on peut, à l'aide d'un levier en ébonite H, amener en contact à droite ou à gauche avec les conducteurs B et B′. Ces conducteurs communiquent en croix, de sorte que, si les deux bornes P et N sont reliées avec la vis

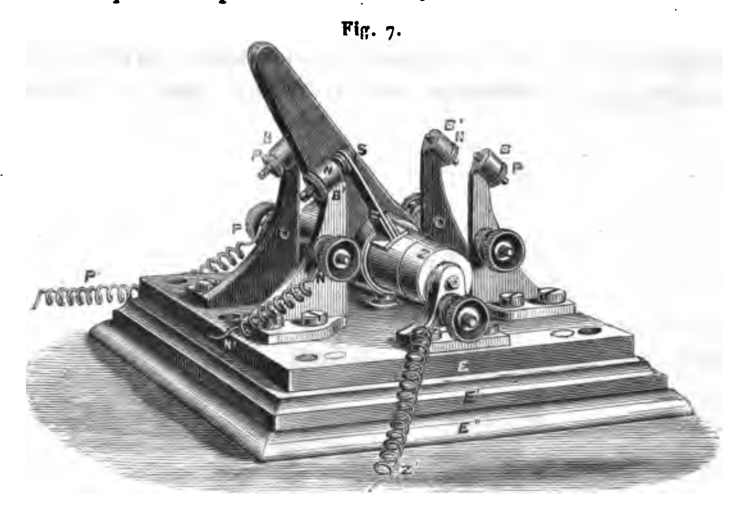

Fig. 6.



et le plateau du micromètre à décharges, la vis sera positive quand le levier aura la position indiquée par la *fig.* 7 et négative au contraire si le levier est abattu de l'autre côté. De même, les communications sont supprimées quand le levier est dans la position verticale (*fig.* 8). Il n'y a pas à craindre que la rupture du circuit par ce commutateur produise d'arc électrique, parce que la double distance de B′ à S et de S à B atteint $6^c,33$, et l'on a reconnu

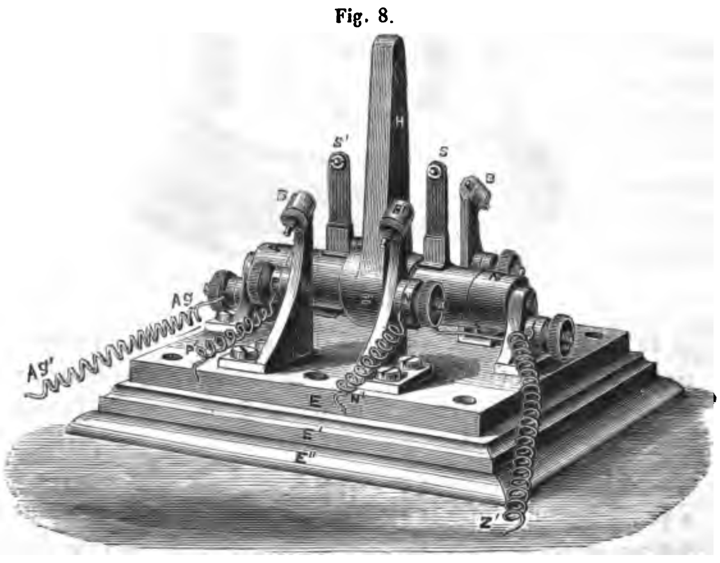
que l'arc électrique s'éteint si les pôles sont séparés de $3^c,8$, même quand la pile renferme 8040 éléments.

Fig. 7.



Pour d'autres expériences, il a été nécessaire d'employer

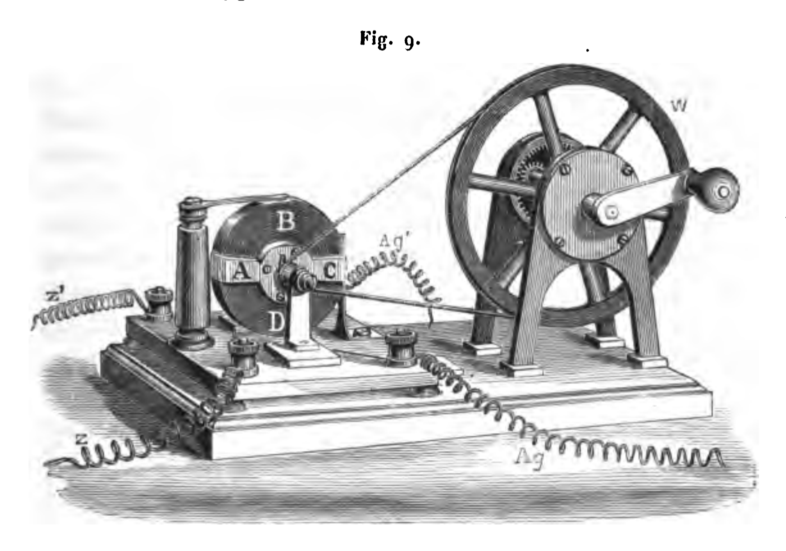
Fig. 8.



un commutateur qui permît de renverser le courant un

grand nombre de fois par seconde. La *fig.* 9 représente celui qui nous a paru le plus commode. Deux lames AC et BD sont situées de part et d'autre d'un disque en ébonite auquel on peut imprimer une rotation rapide. Des ressorts à angle droit appuient alternativement sur les deux lames

Fig. 9.



qui communiquent séparément avec les deux pôles Ag et Z de la pile; les ressorts communiquant avec les fils Ag' et Z' y envoient des courants alternativement de sens contraires. Cet appareil renverse le courant 352 fois par seconde pendant que la manivelle fait 4 tours, vitesse qu'il est facile de réaliser à la main; d'autres disques ont même permis de produire jusqu'à 2112 interruptions par seconde.

Nous pouvons introduire dans le circuit des résistances métalliques isolées avec le plus grand soin et allant de 1 ohm à 1 mégohm. Pour des résistances plus grandes, nous avons employé des colonnes liquides formées d'un mélange à parties égales d'eau et de glycérine ou simplement d'eau pure. Quatre tubes ainsi préparés avaient des

résistances égales respectivement à

2,69, 4, 6,15, 30,5

mégohms, ce qui faisait une résistance totale de 43,34 még-ohms. Ces résistances diminuent graduellement, par suite de la dissolution des sels ammoniacaux qui existent dans l'air, et il est nécessaire quelquefois de renouveler entièrement les liquides.

Enfin nous avions installé sur le trajet du courant, pour en déterminer l'intensité, une boussole des tangentes isolée avec des soins particuliers et aussi différentes bobines d'induction, sur le fil secondaire desquelles on interposait un galvanomètre de Thomson très-sensible, afin de manifester les oscillations du courant, comme on le verra plus loin.

Tous ces appareils pouvaient être introduits dans lè circuit et supprimés en quelques secondes à l'aide de chevilles, comme celle que nous avons décrite plus haut pour les différentes piles.

III. — *Distances explosives aux pressions atmosphériques ordinaires.*

La décharge de la pile avec un ou deux pôles en forme de pointe présente plusieurs phénomènes intéressants, qui précèdent le passage véritable de l'étincelle et qui n'ont pas lieu avec d'autres formes d'extrémités polaires, par exemple des sphères ou des disques.

Dans ce dernier cas, la nature des métaux n'a pas d'influence sur la distance explosive. Les expériences répétées avec des conducteurs de même forme et le même nombre d'éléments ont toujours donné des résultats d'une constance remarquable, quel que fût l'intervalle des expériences, c'est-à-dire quel que fût l'accroissement de résistance introduit dans la pile par la formation d'oxychlorure de zinc.

La longueur de l'étincelle dépend donc essentiellement du nombre des éléments et de leur force électromotrice.

Par exemple, un grand nombre d'expériences ont été faites à cinq époques très-différentes, le 24 février, les 9 et 10 juin et le 20 octobre 1876, et le 5 juin 1877, avec des conducteurs terminés par des surfaces sphériques de $3^c,81$ de diamètre, dont le rayon de courbure était de $7^c,62$; dans deux autres séries d'expériences, faites le 12 février et le 13 juin 1876, les surfaces sphériques avaient $1^c,97$ de rayon de courbure et des diamètres égaux respectivement à $1^c,05$ et $1^c,79$.

Tous les résultats des expériences ont été portés sur papier quadrillé, puis traduits en courbes, et l'on a déterminé ainsi, pour chaque série, la distance explosive correspondant à un nombre d'éléments variant d'une manière régulière, comme l'indique le tableau suivant :

Numéro de la courbe. — Nombre d'éléments.	250	500	1000	1500	2000	2500
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
I	0,0317	0,0640	0,1334	0,2337	0,3332	0,4509
II	0,0317	0,0630	0,1219	0,2159	0,3366	0,4572
III	0,0317	0,0635	0,1219	0,2223	0,3493	0,4826
IV	0,0254	0,0508	0,1016	0,2095	0,3238	0,4509
V	0,0317	0,0635	0,1301	0,2159	0,3238	0,4317
VII	0,0254	0,0508	0,0978	0,1968	0,2839	0,4063
Moyenne...	0,0296	0,0593	0,1178	0,2157	0,3251	0,4466
VIII	0,0317	0,0571	0,1270	0,2149	0,3238	0,4449

Numéro de la courbe. — Nombre d'éléments.	3000	4000	5000	6000	7000	8000
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
I	0,5779	0,8443	1,126	//	//	//
II	0,5918	0,8808	1,172	1,481	1,784	2,095
III	0,6045	0,8788	1,162	1,461	1,797	2,095
IV	0,5664	0,8636	1,143	1,442	1,752	2,070
V	0,5715	0,8533	1,139	1,403	1,702	2,019
VII	0,5079	0,7874	1,060	//	//	//
Moyenne...	0,5700	0,8513	1,134	1,447	1,759	2,070
VIII........	0,5841	0,8507	1,146	1,448	1,760	2,078

On a ensuite tracé une nouvelle courbe VIII, qui représente aussi exactement que possible la moyenne des observations individuelles. Cette courbe se distingue très-nettement d'une droite et montre que, au moins jusqu'à 8000 éléments, la distance explosive n'est pas absolument

proportionnelle au nombre des éléments. On peut déduire de cette courbe le tableau suivant, qui donne, pour une différence de potentiel exprimée en volts, la distance explosive dans l'air à la pression ordinaire, entre deux surfaces sphériques de $7^c,62$ de rayon et de $3^c,8$ de diamètre :

Volts.	Distance explosive.	Différences.	Entre volts.	Augmentation de la longueur de l'étincelle pour 1000 volts en plus.
	mm		0	
250	0,0254			
		318		
500	0,0572		et	mm 0,1224
		317		
750	0,0889			
		335		
1000	0,1224		1000	
		859		
1500	0,2083		et	0,1907
		1048		
2000	0,3131		2000	
		1186		
2500	0,4317		et	0,2457
		1271		
3000	0,5588		3000	
		1270		
3500	0,6858		et	0,2605
		1335		
4000	0,8193		4000	
		1395		
4500	0,9588		et	0,2787
		1392		
5000	1,0980		5000	
		1470		
5500	1,2450		et	0,2890
		1420		
6000	1,3870		6000	
		1550		
6500	1,5420		et	0,3020
		1470		
7000	1,6890		7000	
		1520		
7500	1,8410		et	0,3060
		1540		
8000	1,9950		8000	

On voit qu'à partir de 2000 volts chaque addition de 1000 volts donne sensiblement le même accroissement de distance explosive, mais que cependant cet excès continue de croître très-lentement, au moins jusqu'à 8000 volts.

Ces résultats sont d'accord avec la conclusion de sir W. Thomson ([1]), qu'une pile de 5510 éléments Daniell est capable de produire une étincelle dans l'air ordinaire entre deux surfaces légèrement convexes à la distance de $1^{mm},32$.

Afin de rendre la comparaison plus facile, nous avons traduit en volts les nombres publiés par sir W. Thomson en prenant la valeur 3×10^{10} pour le rapport de l'unité électromagnétique à l'unité électrostatique.

Centimètres.	Force électrostatique par centimètre.	Différence de potentiel des surfaces opposées.	Force électromotrice en volts.	Différence de potentiel en volts par centimèt.
0,0086	267,1	2,30	690	80230
0,0127	257,0	3,26	978	77000
0,0152	262,0	3,33	999	78660
0,0190	224,0	4,26	1278	67260
0,0281	200,6	5,64	1692	60220
0,0408	151,5	6,18	1854	45450
0,0563	144,1	8,11	2433	43210
0,0584	139,6	8,15	2445	41870
0,0688	140,8	9,69	2907	42250
0,0904	134,9	12,20	3660	40490
0,1056	132,1	13,95	4185	39630
0,1325	131,0	17,36	5208	39310

Les moyennes des résultats obtenus avec la pile à chlorure d'argent, les 24 février, 9 et 10 juin, 19 et 20 octobre 1876, sont :

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, vol. X, p. 338.

Centimètres.	EMF en éléments Ag Cl.	EMF en volts.	Différence de potentiel en volts par centimètre.
0,01263	1080	1113	88060
0,01461	1200	1236	84590
0,03642	2160	2225	61090
0,04414	2400	2472	56010
0,06410	3240	3336	52050
0,07619	3600	3708	48660
0,09404	4320	4449	47320
0,11440	4800	4943	43210
0,12510	5400	5562	44460
0,14350	5880	6056	42210
0,15970	6440	6674	41780
0,17840	6960	7168	40180
0,19170	7560	7785	40160
0,21010	8040	8281	39420

Nos expériences indiquent, en général, une différence de potentiel plus grande pour une étincelle donnée que celles de sir W. Thomson, mais la marche des phénomènes est absolument la même dans les deux cas.

On doit remarquer que, malgré l'accord des distances mesurées entre les extrémités les plus rapprochées des surfaces pour la production des étincelles dans des expériences fréquemment répétées, il arrivait rarement que l'étincelle éclatât exactement aux points les plus rapprochés de deux conducteurs.

L'accroissement de distance explosive, pour des accroissements successifs du nombre des éléments, est beaucoup moins rapide dans le cas de deux surfaces sphériques que si l'explosion a lieu entre une pointe et un disque. Il s'en faut donc de beaucoup que la distance explosive soit proportionnelle au carré du nombre des éléments, comme dans le cas d'une pointe et un disque ou de deux pointes que l'on verra plus tard.

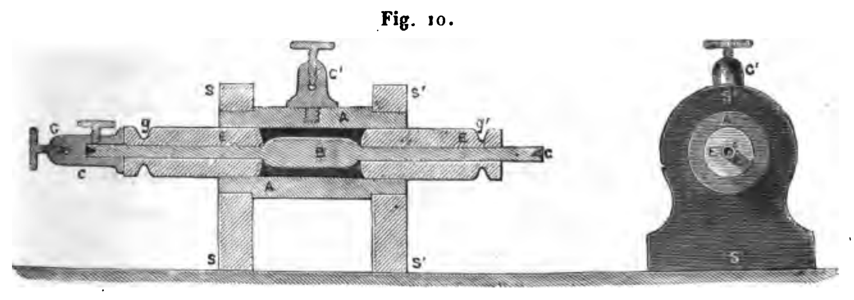
La différence des résultats que nous avons obtenus pour

des surfaces sphériques de 7c,62 de rayon avec ceux de sir W. Thomson, relatifs à des surfaces légèrement convexes, nous a déterminés à opérer avec des disques de 1c,772 de rayon dont la distance aux bords était de $0^{mm},115$ quand les centres étaient en contact. Trois séries d'expériences réalisées dans ces conditions ont été réduites en courbes; on en a déduit ensuite une courbe moyenne dont la table suivante (p. 452) donne les principales valeurs.

Les courbes qui représentent ces expériences et celles de sir W. Thomson sont presque identiques; les différences et les irrégularités qu'elles présentent paraissent dues à des erreurs accidentelles.

Nous avons déterminé aussi la distance explosive entre deux cylindres concentriques, à l'aide de l'appareil représenté par la *fig.* 10. Le cylindre A, de 6c,35 de lon-

Fig. 10.



gueur et 1c,243 de diamètre intérieur, et le cylindre B, tous deux en laiton, sont placés dans une monture en ébonite parfaitement centrée; en montant sur un tour le cylindre intérieur, on diminue peu à peu son diamètre dans le cours des expériences pour faire varier la distance des surfaces. La quantité de matière enlevée à chaque opération ne représentait pas une couche de plus de $0^{mm},02$ d'épaisseur, de sorte que la distance explosive était déterminée avec une approximation de $0^{mm},01$. Ces résultats ont servi à construire une courbe, dont on a déduit la table de la page 453.

Deux surfaces planes.

Volts.	Distance explosive.	Différences.	Entre volts.	Augmentation de la longueur de l'étincelle pour 1000 volts en plus.
	mm		0	
250	0,0592			
		614		
500	0,1206			
		635	et	mm 0,2477
750	0,1841			
		636		
1000	0,2477		1000	
		1078		
1500	0,3555		et	0,1840
		762		
2000	0,4317		2000	
		827		
2500	0,5144		et	0,2096
		1269		
3000	0,6413		3000	
		1282		
3500	0,7695		et	0,2793
		1511		
4000	0,9206		4000	
		1714		
4500	1,0920		et	0,3314
		1600		
5000	1,2520		5000	
		1200		
5500	1,3720		et	0,2100
		900		
6000	1,4620		6000	
		1570		
6500	1,6190		et	0,3160
		1590		
7000	1,7780		7000	
		1600		
7500	1,9380		et	0,3240
		1640		
8000	2,1020		8000	

Deux cylindres concentriques.

Volts.	Distance explosive.	Différences.	Entre volts.	Augmentation de la longueur de l'étincelle pour 1000 volts en plus.
	mm			
250	0,0432		0	
		406		
500	0,0838		et	mm 0,1752
		432		
750	0,1270			
		482		
1000	0,1752		1000	
		1321		
1500	0,3073		et	0,3074
		1753		
2000	0,4826		2000	
		1980		
2500	0,6806		et	0,3328
		2348		
3000	0,9143		3000	
		2276		
3500	1,1430		et	0,3256
		1980		
4000	1,3410		4000	
		1570		
4500	1,4980		et	0,3220
		1650		
5000	1,6630		5000	
		1050		
5500	1,7680		et	0,2220
		1170		
6000	1,8850		6000	
		1260		
6500	2,0110		et	0,2480
		1220		
7000	2,1330		7000	
		1530		
7500	2,2860		et	0,3100
		1570		
8000	2,4430		8000	

M. Gaugain (¹) a étudié la distance explosive entre des cylindriques concentriques avec des potentiels beaucoup plus élevés ; il a constaté que, si le cylindre intérieur reste constant, la densité électrique sur ce cylindre, au moment de l'explosion, est indépendante de la distance explosive, et que cette densité croît quand le rayon du cylindre intérieur diminue. Dans ces expériences, la densité électrique μ sur le cylindre intérieur est représentée, à un facteur près, par la formule

$$\mu = \frac{N}{r \log \frac{R}{r}},$$

dans laquelle N désigne le nombre des éléments, R et r les rayons des deux surfaces entre lesquelles se produit l'étincelle.

On obtient ainsi :

Nombre d'éléments N.	Distance explosive R — r.	Densité électrique μ.
	mm	
1200	0,226	1245
2400	0,671	874
3600	1,250	744
4800	1,641	789
5880	1,895	863
6960	2,182	918
8040	2,535	961

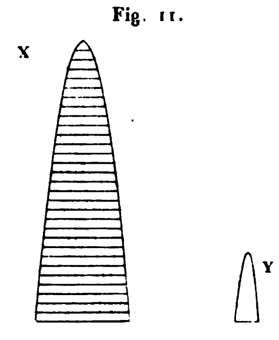
Il résulte de là que, pour les petites étincelles, la densité explosive est variable aussi bien qu'entre des surfaces sphériques et des surfaces planes. La densité diminue même d'abord, puis augmente à mesure que le nombre des éléments va croissant.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. VIII, p. 115-118.

Quand l'étincelle éclate entre une pointe et un disque, la distance explosive présente aussi une constance remarquable pour un même nombre d'éléments, mais la forme de la pointe a une grande influence.

Ainsi, entre un cône de 20 degrés et un disque, la distance explosive était de $4^{mm},674$ avec 5640 éléments, et de $6^{mm},782$ avec 8040 éléments, tandis qu'avec une pointe (*fig.* 11) (X quatre fois plus grande et Y gran-

Fig. 11.



deur véritable) dont la forme se rapproche de celle d'un paraboloïde de même longueur et de même base que le cône, l'étincelle était de $6^{mm},02$ pour 5640 éléments, et de $8^{mm},712$ pour 8040 éléments. Les rapports $\frac{4,674}{6,02} = 0,7764$ et $\frac{6,782}{8,712} = 0,7784$, presque identiques, représentent la proportion qui existe entre la longueur de l'étincelle relative à une pointe conique, et celle de l'étincelle obtenue avec une pointe parabolique.

La longueur de l'étincelle dépend aussi du signe de la pointe. Pour de grandes tensions, de 5000 à 8000 éléments, la décharge disruptive est plus longue quand la pointe est positive; mais, avec un nombre moindre d'éléments, c'est-à-dire de 1000 à 3000, elle est plus longue quand la pointe est négative.

Éléments.	Longueur de l'étincelle. Pointe +.	Pointe —.	Rapport. $\frac{\text{Pointe +.}}{\text{Pointe —.}}$
	mm	mm	
8040	8,712	4,826	1,8
5640	5,779	3,251	1,7
3240	1,524	1,524	1,0
2160	0,724	1,016	0,71
1080	0,086	0,127	0,67

Pour déterminer la forme de pointe la plus avantageuse, on a fait un grand nombre d'expériences avec des pointes très-variées, dont on dessinait ensuite le profil au microscope, quand elles paraissaient produire un effet bien marqué. La forme la plus favorable paraît correspondre à une courbe méridienne dont les ordonnées équidistantes varient comme les racines carrées des nombres impairs 1, 3, 5, ...; les sections correspondantes varient, par suite, dans le rapport des nombres impairs. La plus grande partie de la courbe s'écarte peu d'une parabole, et, en construisant une pointe en forme de paraboloïde dont le sommet est alors émoussé, on a obtenu sensiblement les mêmes résultats.

Un très-grand nombre d'expériences ont été réalisées à diverses époques avec des pointes paraboliques et des disques, en faisant la pointe tantôt positive et tantôt négative. Tous les résultats ont été réduits en courbes, et l'on a déterminé ainsi une courbe moyenne représentant l'ensemble des observations pour le cas où la pointe est positive et placée au-dessus du disque. Les nombres suivants montrent que la distance explosive est très-sensiblement proportionnelle au *carré* du nombre des éléments.

Distance explosive entre une pointe + et un disque —.

Nombre d'éléments.	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Distance obs....	0,1295	0,5613	1,407	2,616	4,038	5,639	7,264	8,939
» calc....	0,1385	0,5588	1,257	2,236	3,492	5,029	6,845	8,939

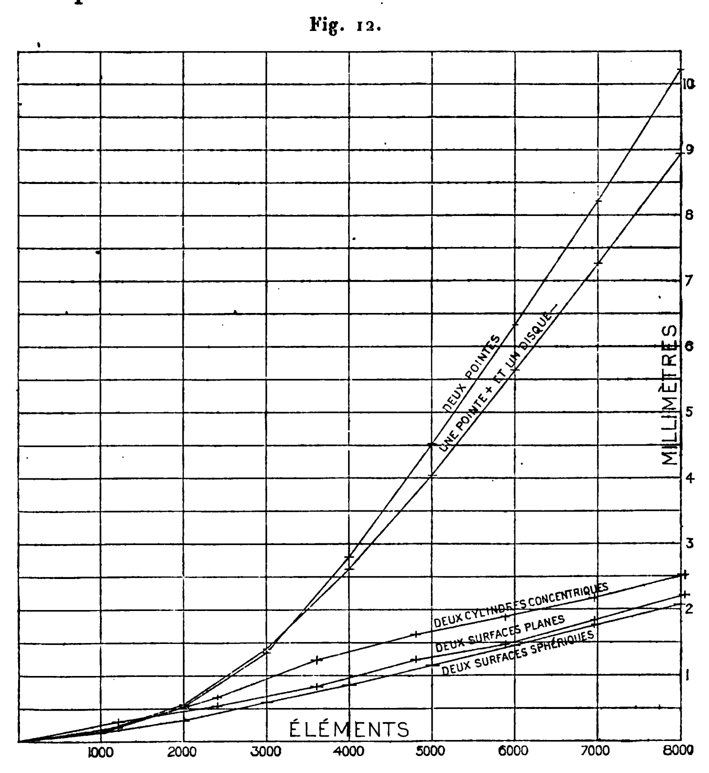
La même méthode a été employée pour déterminer la distance explosive entre deux pointes paraboliques. La distance explosive est encore proportionnelle au carré du nombre des éléments.

Distance explosive entre deux pointes paraboliques.

Nombre d'éléments.	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Distance obs.	0,127	0,533	1,346	2,794	4,521	6,325	8,230	10,18
» calc.	0,157	0,637	1,432	2,545	3,977	5,728	7,798	10,18

Les courbes de la *fig.* 12 donnent le résumé de toutes ces expériences.

Fig. 12.



Quand on met la pile en communication avec un con-

densateur, les étincelles sont plus épaisses et donnent une explosion d'autant plus violente que la capacité du condensateur est plus grande. La distance explosive entre des surfaces sphériques reste la même, mais entre une pointe et un disque elle est considérablement diminuée. Ainsi, avec un condensateur de 0,138 microfarad et une pile de 8040 éléments, on a obtenu :

Extrémités polaires.	Distance explosive sans condensateur.	Distance explosive avec condensateur.
	mm	mm
Deux surfaces sphériques......	2,08	2,08
Pointe positive et disque négatif.	8,64	6,81

Avec un condensateur de 13 microfarads, les 8040 éléments ont donné entre un disque plan et une pointe positive mousse (il est impossible de conserver des pointes aiguës avec de pareilles décharges) une distance explosive de $6^{mm},73$.

L'étincelle véritable entre une pointe et un disque est précédée par une décharge lumineuse, une sorte d'effluve. La quantité d'électricité qui passe alors est très-faible par rapport à celle que donnent l'étincelle et la formation de l'arc, mais elle est suffisante pour produire une vive lumière dans un tube à gaz raréfié. Ainsi, avec la pile de 8040 éléments, dont 4800 au chlorure fondu avaient une résistance de 5 ohms, et 3240 au chlorure en poudre avaient une résistance de 15 ohms, ce qui faisait une résistance totale de 72 600 ohms, on a obtenu pour l'intensité du courant :

	weber
Dans un court circuit..	0,1140
Après une étincelle à $8^{mm},64$ et la formation de l'arc, la résistance totale du circuit extérieur étant trouvée de 58 000 ohms...............	0,0634
A $9^{mm},4$, la résistance extérieure étant trouvée de 327 mégohms, avec la pointe positive........	0,0000247

	weber
A la distance de $9^{mm},4$, résistance de 274 mégohms et pointe négative....................	0,0000302
A $7^{mm},63$, résistance de 181 mégohms et pointe négative..................................	0,0000458
Distance de $29^{mm},46$, résistance de 5890 mégohms, pointe positive ou négative............	0,0000014

Si l'on prend pour unité le courant qui a lieu avec une résistance extérieure nulle, on voit que l'intensité a été réduite à 0,51 par la formation de l'arc, puis à 0,000217 et 0,0000123 aux distances de $9^{mm},14$ et de $29^{mm},46$. Il résulte de là que la formation de l'effluve entre une pointe parabolique et un disque, à la distance de $9^{mm},14$, ne diminue la différence des potentiels d'une pile de 8040 éléments que de $\frac{1}{4600}$, c'est-à-dire moins de 2 éléments.

IV. — *Propriétés de l'étincelle.*

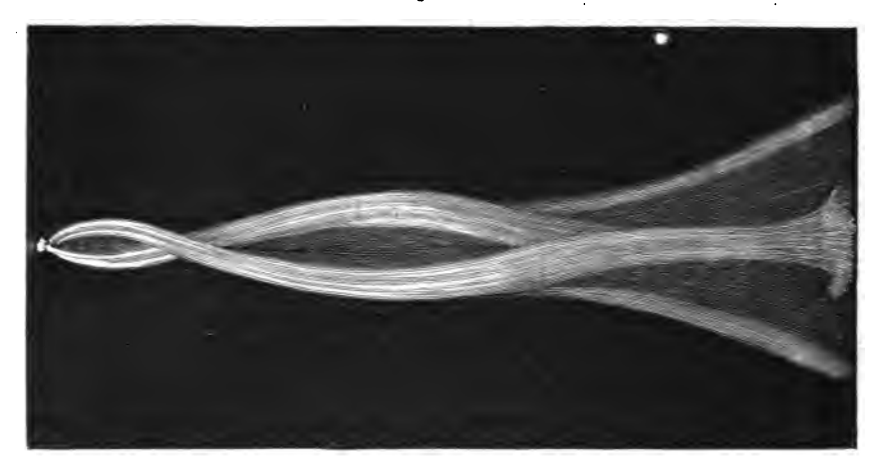
La lumière qui jaillit entre les pôles est très-visible, même à la distance de $29^{mm},5$. Quand on rapproche les pôles, la pointe étant positive, il se produit un sifflement très-fort, et même un bruit de crécelle. Le disque, surtout quand il est positif, se couvre d'une couche métallique mince qui prend l'apparence des anneaux de Newton.

Il y a encore une décharge lumineuse très-apparente bien au delà de la distance mesurable par notre micromètre, qui est de $29^{mm},5$. Ainsi on peut mettre en évidence le passage d'un courant entre des pôles séparés de 13 à 15 centimètres, en interposant un tube de Geissler entre la pile et un des pôles, car ce tube devient lumineux, quand même le courant est trop faible pour donner une lueur appréciable entre les extrémités polaires de l'excitateur.

A l'œil nu, la décharge ressemble à un filet lumineux entouré d'une auréole phosphorescente. Quand on l'ob-

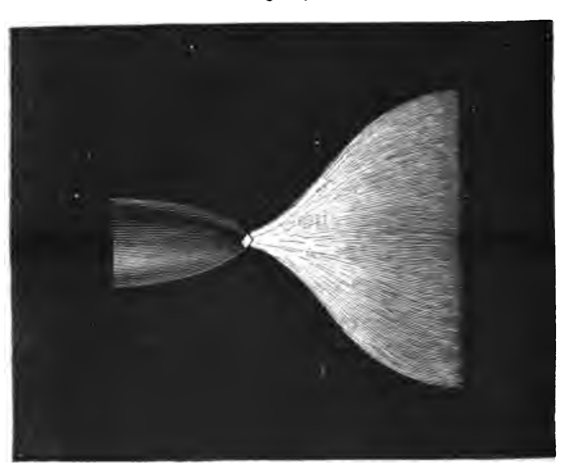
serve avec un microscope, la pointe étant positive, la décharge paraît formée de plusieurs rayons de lumière vi-

Fig. 13.



vement agités, comme on le voit *fig.* 13. La *fig.* 14 représente une partie de la décharge quand la pointe est négative.

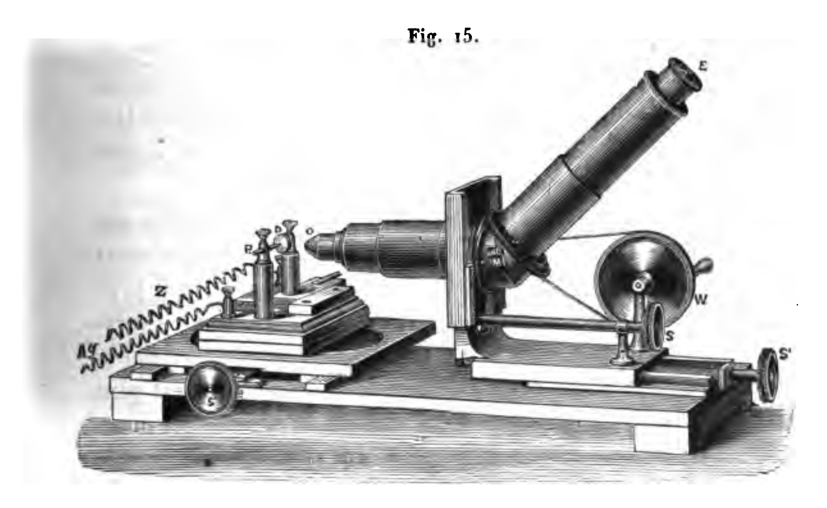
Fig. 14.



Pour étudier ces décharges, nous avons employé un mi-

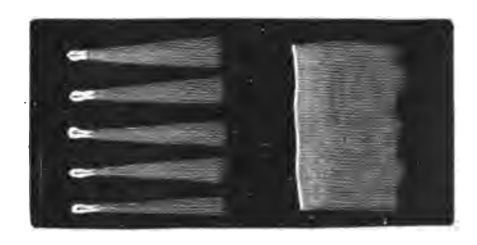
croscope coudé (*fig.* 15), muni dans l'angle du tube d'un miroir tournant auquel on pouvait donner, à l'aide d'une poulie W, une rotation de 17 tours par seconde. Toute la monture de l'instrument est en ébonite pour protéger l'œil

Fig. 15.



contre les accidents. Le miroir tournant montre que la décharge en effluves est intermittente. Quand la pointe est positive, une vitesse modérée sépare la décharge en images

Fig. 16.



distinctes, comme l'indiquent les dessins de gauche de la *fig.* 16. La décharge paraît plus continue avec la pointe négative, de sorte que l'image (*fig.* 16 à droite) se montre habituellement au microscope comme une nappe lumineuse

plus brillante au voisinage de la pointe. La différence des sons produits dans les deux cas concourt à indiquer que la pointe positive donne une décharge moins continue.

Quand on introduit dans le circuit une résistance considérable, par exemple de 4 mégohms, le caractère de la décharge est complétement modifié. On obtient alors, à une distance un peu moindre que dans le cas ordinaire, une série plus ou moins rapide d'étincelles brillantes, tout à fait analogues à celles d'une petite bouteille de Leyde et qui percent le papier de trous très-petits.

Si l'on place sur le disque du micromètre à étincelles une bande de papier à lettre bien desséchée, d'une épaisseur de $0^{mm},1079$ et de la même largeur que le disque, qui présente une surface de $11^{cq},401$, il y a une adhérence très-forte entre le papier et le disque aussitôt que les branches de l'excitateur sont réunies à la pile. L'adhérence est plus forte quand la pointe qui est au-dessus du disque est négative. Avec une distance de $9^{mm},14$, il faut exercer une traction de 1944 grammes si la pointe est négative, et de 1166 grammes si la pointe est positive, pour faire glisser le papier sur le disque.

Afin de mesurer l'adhérence du papier dans ces conditions, on a placé une bande de papier sur le disque et on l'a chargée de poids jusqu'à ce qu'elle résistât aux mêmes tractions; les charges correspondantes ont été respectivement de $8403^{gr},8$ et de $3468^{gr},6$.

Or, si deux surfaces parallèles présentant une superficie de $11^{cq},401$ et séparées de $0^{mm},1079$ (l'épaisseur du papier) sont électrisées, et si l'attraction qui s'exerce entre elles est égale respectivement à $8403^{gr},8$ et à $3468^{gr},6$, on peut calculer la différence de potentiel de ces deux surfaces; on trouve ainsi 13806,15 volts pour le premier cas qui correspond à la pointe négative, et 8869,89 volts pour le cas de la pointe positive. Ce dernier résultat n'excède pas beaucoup le nombre de volts correspondant à l'expé-

rience, 8281 pour 8040 éléments, mais le premier dépasse le nombre des éléments employés dans le rapport de 1,67 à 1. Cet excès est dû sans doute à la formation de zones électrisées dans l'épaisseur du papier, et la différence relative aux signes électriques paraît liée à la facilité inégale avec laquelle une pointe laisse échapper l'électricité positive ou l'électricité négative.

Quand on remplace la pointe par une surface sphérique, on observe à peine de phénomènes lumineux avant la décharge disruptive, et il ne se manifeste qu'une adhérence presque inappréciable entre les pôles et la bande de papier. Le seul effet que l'on remarque est que la bande prend habituellement une position diagonale entre les pôles et laisse passer un courant très-faible, même s'ils sont séparés par une grande distance.

Lorsque le pôle supérieur est terminé par un fil de platine de $0^{mm},05$ de diamètre et d'environ 15 millimètres de longueur, maintenu à une distance convenable du disque inférieur, ce fil prend une oscillation rectiligne, circulaire ou elliptique; l'extrémité devient lumineuse et rend la trajectoire parfaitement visible. L'amplitude du mouvement est plus faible si le fil est positif; avec 8040 éléments, elle atteint 10 millimètres pour une distance de $8^{mm},5$, tandis que, si le fil est négatif, la pointe est beaucoup plus brillante et l'amplitude atteint environ 21 millimètres. Si l'on interpose une résistance de 4 mégohms dans le circuit, il se produit de temps en temps des décharges statiques, dont l'entrelacement avec la ligne lumineuse continue tracée par la pointe produit les apparences les plus variées.

Dans ce qui précède on n'a pas tenu compte des variations de la pression, de la température et de l'état hygrométrique de l'air. On n'a pas trouvé que ces variations eussent une influence appréciable, surtout dans un laboratoire qui était chauffé pendant l'hiver. Il n'est pas douteux cependant qu'une grande élévation de température n'aug-

mente beaucoup la distance explosive, comme on peut s'en assurer en mettant les pôles dans la flamme d'une lampe à alcool isolée; avec 8040 éléments, on obtient ainsi des

Fig. 17.



étincelles de $25^{mm},4$ entre une pointe et une boule et de 30 millimètres entre deux pointes.

Quand les pôles sont placés auprès de deux flammes de gaz provenant d'un même tube en communication avec le sol, la flamme voisine du pôle négatif est attirée, et celle qui est près du pôle positif est repoussée ; ce phénomène a été observé par M. Neyreneuf.

Dans la plupart des cas, la nature du métal n'influe pas sur la longueur de l'étincelle; c'est ce qui a lieu pour le laiton, le cuivre, l'argent, l'acier, le platine, le magnésium et le zinc. Cependant l'aluminium présente une exception frappante quand on l'emploie sous forme de pointe, et donne une étincelle beaucoup plus longue. Avec une pointe positive d'aluminium, l'étincelle est plus longue que pour les autres métaux, dans le rapport de 1,242 à 1.

Pour étudier les décharges dans les différents gaz à la pression atmosphérique ordinaire, il a suffi de mettre le micromètre à étincelles dans une cloche en verre, avec des dispositions convenables pour établir les communications électriques et faire varier la distance explosive (*fig.* 17). On a ainsi obtenu avec 8040 éléments :

Distance explosive entre deux surfaces sphériques.

Nature du gaz.	Distance explosive.	Rapport des distances explosives comparées à l'air.	à l'hydrogène.
	mm		
Air atmosphérique....	2,08	1,000	0,547
Hydrogène..........	3,81	1,829	1,000
Oxygène............	2,08	1,000	0,547
Acide carbonique.....	1,96	0,939	0,513

Entre une pointe positive et un disque négatif.

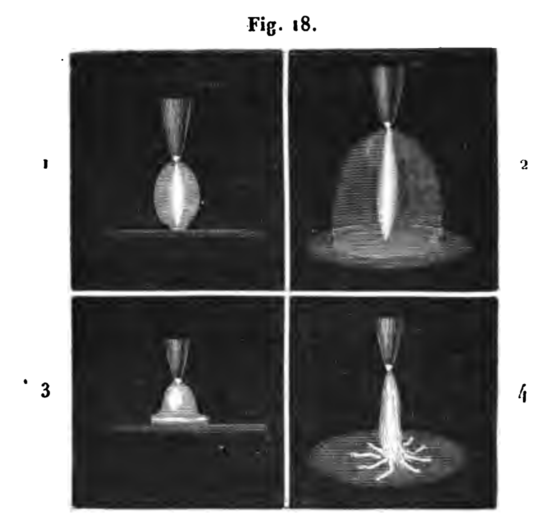
Air atmosphérique....	8,74 7,62	1,000	0,5733
Hydrogène.........	15,24 14,27	1,808	1,0000
Azote (air 0,300)....	10,21	1,340	0,7153
Oxygène...........	5,38 5,59	0,674	0,3718
Acide carbonique.....	3,05 4,06	0,441	0,2409

L'influence de la nature du gaz sur la longueur des

étincelles aux pressions ordinaires est un phénomène spécial, qui ne paraît lié ni à la densité du gaz ni à sa viscosité mécanique. On peut désigner cette propriété particulière sous le nom de *viscosité électrique,* le rapport des distances explosives obtenues pour deux gaz mesurant le rapport de leurs viscosités électriques.

L'apparence de l'arc n'est pas la même dans les différents gaz, ainsi qu'on peut le voir par les dessins de la *fig.* 18.

Fig. 18.



Le dessin n° 1 représente l'arc dans l'air; cet arc, examiné au microscope, présente une apparence de stratification évidente, spécialement dans l'espèce de boule qui entoure le fuseau brillant du centre; les stries sont extrêmement rapprochées et on ne les distingue qu'avec difficulté, même à l'aide du miroir tournant.

Dans l'hydrogène (n° 2), avec la pointe positive, le fuseau central de l'arc est entouré d'une magnifique auréole bleue semblable à une cloche en verre éclairée par une lumière fluorescente et très-brillante sur le disque. Quand la pointe est négative (n° 4), l'arc se meut très-rapidement et forme

une espèce d'étoile sur le disque positif. Dans ce cas, avant que la décharge disruptive ait lieu, une auréole très-pâle, en forme de cloche et ayant une teinte olive-foncé, s'étend de la pointe jusqu'à la périphérie du disque.

L'arc dans l'azote est d'un violet rougeâtre. Dans l'oxygène, il présente une apparence analogue à celui qu'il a dans l'air. Le dessin n° 3 montre sa forme dans l'acide carbonique.

Il résulte de là que dans les tubes à gaz raréfiés l'emploi de l'hydrogène et d'électrodes en aluminium présente les conditions les plus favorables pour le passage des courants électriques.

L'étincelle jaillit à la distance de $12^{mm},7$ entre deux pointes placées dans un tube qui renferme de l'alcool absolu et qui est muni d'un orifice permettant aux vapeurs de s'échapper. M. Bleckrode a communiqué à la Société royale un Mémoire *Sur la conductibilité électrique et l'électrolyse des composés chimiques* ([1]), où il a décrit des expériences exécutées dans notre laboratoire. Je rappellerai seulement ici que certains liquides, tels que le sulfure de carbone, la benzine, le bichlorure d'étain, l'acide chlorhydrique, le cyanogène, le zinc-éthyle, sont violemment agités pendant le passage des courants, quand même la source de l'électricité est un condensateur qui se décharge lentement à travers le liquide, mais sans éprouver de décomposition électrolytique : le liquide est repoussé par le pôle négatif et attiré par le pôle positif. Il est à remarquer, par exemple, que le chlorure de lithium est facilement décomposé par 4 éléments Bunsen, tandis que l'acide chlorhydrique résiste à la force électromotrice de 5640 éléments.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, n° 175; 1876.

V. — *Emploi des condensateurs.*

Nous avons fait à ce sujet un grand nombre d'expériences, dont nous n'indiquerons ici que les principaux résultats.

Un condensateur de 47,5 microfarads, chargé par 1080 éléments, volatilise $26^c,67$ d'un fil de platine de $0^{mm},127$ de diamètre; avec un condensateur de 42,8 microfarads chargé par 3240 éléments, on volatilise la même longueur d'un fil de $0^{mm},317$ de diamètre. Les sections, et par suite les poids des deux fils, sont dans le rapport de 6,25 à 1, tandis que le rapport des deux valeurs de l'énergie électrique est égal à 8,5.

Nous avons constaté qu'il n'y a ni allongement ni raccourcissement dans un fil métallique soumis à une forte décharge électrique, comme celle d'un condensateur d'une capacité de 42,8 microfarads chargé par 3240 éléments, laquelle, comme on vient de le voir, est capable de volatiliser un fil de platine de 27 centimètres de longueur et de $0^{mm},317$ de diamètre.

Ainsi un fil de fer de $20^c,3$ de longueur et de $0^{mm},76$ de diamètre a éprouvé un allongement de $0^{mm},952$ et a repris, après le refroidissement, sensiblement sa longueur primitive; cette dilatation correspondrait à un échauffement d'environ 300 degrés, bien inférieur à celui qui pouvait avoir lieu, de sorte que l'allongement du fil doit être attribué uniquement à la chaleur.

Nous avons déterminé le nombre d'équivalents chimiques qui correspond à la charge d'un condensateur de 42,8 microfarads en mettant un voltamètre sur le trajet de la pile au condensateur. La communication était maintenue chaque fois pendant deux minutes, quoique le dégagement de gaz cessât environ après 30 secondes; les gaz continuent encore à se produire, mais en quantité minime, même au bout

d'un temps très-long, ce qui correspond aux pertes électriques. L'opération était répétée quatre ou cinq fois pour que le volume du gaz fût mesurable. On a ainsi obtenu avec une pile de 3240 éléments, en réduisant le volume des gaz mélangés à la température de zéro et la pression de 760 millimètres :

	cc
I.........	0,02276
II.........	0,02256
III.......	0,02156
IV.......	0,02487
Moyenne..	0,02294

ce qui correspond à $0^{mgr},012307$ d'eau décomposée ou à un dépôt d'argent de $0^{mgr},166145$. D'après M. Kohlrausch [1], 1 weber pendant une seconde, c'est-à-dire la quantité d'électricité que possède un farad chargé au potentiel de 1 volt, produit $1^{mgr},1363$ d'argent, ce qui ferait pour notre condensateur un dépôt de

$$\frac{1,1363 \times 42,8 \times 3240 \times 1,03}{1000000} = 0^{mgr},1623,$$

nombre plus faible de 2,3 pour 100 que celui que nous avons obtenu.

La quantité d'eau décomposée, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui correspond à la charge totale d'un condensateur, est proportionnelle au nombre des éléments. On a obtenu, par exemple :

Nombre d'éléments.	Rapports.	Rapports d'eau décomposée. I.	II.	Moyenne.
1080	1	1	1	1
2160	2	2	1,5	1,75
3240	3	3,33	2,5	2,91

(1) *Pogg. Ann.*, vol. CXLIX, p. 175; 1873.

L'énergie électrique du condensateur étant alors proportionnelle au carré du nombre des éléments, les effets de volatilisation doivent être dans les rapports de 1, 4 et 9. Avec un fil de platine de $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre et un condensateur de 42,8 microfarads, on a ainsi obtenu :

Nombre d'éléments.	Longueur du fil.	
1080	25^{mm},4	Chauffé à la temp. de fusion.
2160	101,6	Volatilisé.
»	127	Au point de fusion.
3240	266	Volatilisé.
»	279	Réduit en globules.
»	330	Au point de fusion.

Les décharges de ces condensateurs produisent des secousses très-pénibles à recevoir, et nous avons cherché à quel point elles peuvent être dangereuses. On a fait passer la décharge du condensateur de 42,8 microfarads chargé par 2160 éléments sur un lapin, à l'aide de deux conducteurs qui étaient placés l'un dans l'oreille et l'autre dans la gorge; elle n'eut d'autre effet que de paralyser pendant une heure les pattes antérieures. Nous avons même reçu cette décharge accidentellement à diverses reprises : la secousse est violente et le malaise dure pendant plusieurs heures; dans ce cas la peau est percée de nombreux petits trous et cautérisée au point où passe l'étincelle. Toutefois la décharge par le moyen d'un organe vivant est très-incomplète, et, quand on réunit de nouveau les armatures, on obtient une détonation presque aussi grande que s'il n'y avait pas eu de perte électrique. Un de nous a reçu la décharge de 8040 éléments sans condensateur.

De même, la volatilisation d'un fil métallique n'utilise qu'une partie de la charge. Le condensateur de 42,8 microfarads, chargé avec 2160 éléments, a été graduellement déchargé par la volatilisation d'un fil de platine de 30^{c},4 de longueur et de 0^{mm},051 de diamètre, et le potentiel était

évalué chaque fois à l'aide d'un électromètre à cadrans. On a ainsi obtenu :

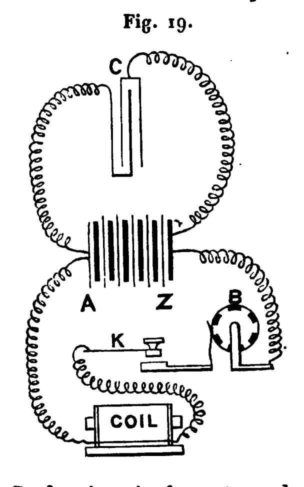
			D	
Déviation de l'électromètre, le condensateur étant à pleine charge.			200	
Déviation de l'électromètre après	6	décharges	150	$\frac{50}{6} = 8,33$
»	11	»	110	$\frac{90}{11} = 8,18$
»	15	»	80	$\frac{120}{15} = 8,00$
»	18	»	55	$\frac{145}{18} = 8,125$
			Moyenne....	8,16

La volatilisation du fil dépensait donc chaque fois $\frac{8,16}{200}$, c'est-à-dire environ 4 pour 100 de la charge primitive.

VI. — *Effets d'induction.*

Le diagramme (*fig.* 19) montre la disposition des expériences. La pile AZ est en communication permanente avec

Fig. 19.



le condensateur C; le circuit formé par la pile et le fil primaire de la bobine peut être ouvert ou fermé à l'aide d'une clef K, et l'on fait mouvoir à la main l'interrupteur à rotation B.

Voici, par exemple, des expériences faites avec une bobine de Apps construite pour donner dans l'air des étincelles de 15 centimètres et dont les dimensions étaient :

	Longueur.	Diamètre.	Résistance.	Nombre de tours.
		mm	ohms.	
Fil primaire...	$60^{m},34$	1,651	0,22	250
Fil secondaire..	$8^{km},447$	0,1727	4900,00	24000

Avec un condensateur de 0,1807 microfarad, cette bobine fournit une succession rapide d'étincelles de 15 centimètres quand la pile est formée de 6 grands éléments au bichromate de potasse. La pile produisait par minute 152 centimètres cubes de mélange gazeux dans un voltamètre de 17 ohms de résistance. La pile à chlorure d'argent produisait seulement dans les mêmes circonstances $0^{cc},5$ de gaz, c'est-à-dire 300 fois moins; cependant elle fournit avec la bobine des effets aussi grands et même supérieurs à ceux que donnait la pile au bichromate.

Avec 1080 éléments et un condensateur de 0,4518 microfarad, on obtenait une étincelle de 9 centimètres en déchargeant le condensateur par la clef K, mais il ne se produisait qu'une étincelle très-faible au moment de l'ouverture du circuit.

Avec 2280 éléments et le même condensateur, on obtenait l'étincelle complète de 15 centimètres et, en tournant à la main le commutateur à roue, on en pouvait produire 44 pareilles par seconde.

Avec 3480 éléments dans les mêmes conditions, on obtenait 62 décharges de 15 centimètres par seconde.

Avec 3480 éléments et deux condensateurs formant une capacité de 0,9222 microfarad, non-seulement on avait les mêmes étincelles épaisses entre les extrémités du fil secondaire, mais d'autres étincelles plus longues que 15 centimètres éclataient de toutes parts quand le commutateur produisait 212 contacts par seconde.

Les décharges étaient encore plus puissantes avec le

même nombre d'éléments et 4 condensateurs formant une capacité de 1,4887 microfarad.

Il paraît, d'après cela, que les piles à potentiel très-élevé, associées avec des condensateurs, sont très-avantageuses pour produire des effets d'induction. La charge *accumulée* dans le condensateur passe dans le fil primaire à chaque fermeture du circuit et les effets sont dus, en partie au potentiel, en partie à la charge électrique.

VII. — *Décharges dans l'air à des pressions inférieures à la pression atmosphérique.*

Nous n'avons fait encore à ce sujet qu'un petit nombre d'expériences, parce que le micromètre à étincelles n'avait pas une course assez étendue. Avec une pile de 8040 éléments, on a obtenu entre une pointe et un disque :

Pression.	Fraction d'une atmosphère.	Distance explosive.	Rapports.	Produit de la distance explosive par la pression.
mm 760	1	mm 8,64	1	1,
326,82	$\frac{1}{2,326}$	17,28	2	0,8598
229,17	$\frac{1}{3,316}$	25,92	3	0,9046
197,29	$\frac{1}{3,852}$	30,23	3,5	0,9086

Dans ces conditions, la distance explosive n'est donc pas tout à fait en raison inverse de la pression.

Avec la même pile et deux surfaces sphériques de 76^{mm},2 de rayon et 38^{mm},1 de diamètre, on a obtenu :

Pression.	Fraction d'une atmosphère.	Distance explosive.	Rapport.	Produit de la distance explosive par la pression.
mm 760	1	mm 2,01	1	1
602	$\frac{1}{1,262}$	2,54	1,26	0,999
414,7	$\frac{1}{1,833}$	5,08	2,52	1,375
299,5	$\frac{1}{2,537}$	10,16	5,04	1,986
141,5	$\frac{1}{5,370}$	20,32	10,08	1,876

Avec des surfaces sphériques, la distance explosive croît plus rapidement que l'inverse de la pression. Ces résultats semblent indiquer qu'à une pression convenable la distance explosive serait la même entre deux surfaces sphériques qu'entre une pointe et un disque.

Post-scriptum. — Nous avons répété plus récemment les expériences relatives à la distance explosive dans l'air avec la nouvelle pile qui venait d'être mise en état et qui, ajoutée à l'ancienne, formait un total de 11 000 éléments. Les résultats obtenus pour différentes formes d'extrémités polaires ont servi à tracer des courbes dont on a déduit les nombres suivants :

	Distance explosive entre				
Nombre d'éléments.	Deux points. (mm)	Pointe + disque — (mm)	Cylindres concentriques. (mm)	Surfaces planes. (mm)	Surfaces sphériques.
8000..	10,16	8,636	2,514	2,241	2,078
9000..	12,09	9,665	2,900	2,590	2,382
10000..	14,01	10,79	3,328	2,939	2,667
11000..	15,75	12,01	3,800	3,251	2,972
11000..	16,29	12,42	3,926	3,360	3,073

La dernière ligne indique les distances qui eussent été probablement atteintes si la pile entière avait été dans le même état que les éléments nouvellement montés.

On peut remarquer que les résultats relatifs à deux pointes se placent sensiblement dans le prolongement de la courbe représentée *fig.* 12, tandis que pour une pointe et un disque la distance explosive est sensiblement plus petite que celle qui résulterait de la loi du carré du nombre des éléments.

Lorsque la pile de 11000 éléments est disposée en tension, l'isolement doit être surveillé avec grand soin; il y a alors des pertes sensibles qui peuvent avoir quelque influence sur la longueur des étincelles.

La pile de 11000 éléments donne lieu à un phénomène remarquable qui précède la production d'une étincelle et

Fig. 20.



la formation de l'arc, confirmant encore ce qui a été dit plus haut sur la plus grande continuité de la décharge au pôle négatif qu'au pôle positif. Avec deux pointes et la pile

entière, il se produit une aigrette continue au pôle négatif, tandis que le pôle positif donne des décharges en jets lumineux intermittents qui enveloppent l'aigrette négative sans troubler sa forme. Ce phénomène est représenté *fig.* 20 avec un grandissement dans le rapport de 4 à 1.

THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DES LENTILLES SPHÉRIQUES MINCES OU ÉPAISSES;

PAR M. A. BERTIN.

INTRODUCTION.

1. Un rayon lumineux qui traverse une lentille sphérique est dans le même cas que s'il traversait un prisme formé par les plans tangents au point d'incidence et au point d'émergence. Les prismes déviant toujours les rayons vers leurs bases, on voit de suite que, si tous les prismes élémentaires ont leurs bases tournées vers l'axe de la lentille, les rayons émergents convergeront vers cet axe, c'est-à-dire que, si la lentille est à *bords tranchants,* elle sera *convergente.* Si, au contraire, les prismes élémentaires ont leurs bases tournées vers les bords de la lentille, les rayons sortiront en s'écartant de l'axe, c'est-à-dire que, si la lentille est à *bords élargis,* elle sera *divergente.*

Les prismes élémentaires ont des angles variables et d'autant plus grands qu'ils touchent la lentille en des points plus éloignés de l'axe; la déviation qu'ils produisent est donc plus grande pour les rayons périphériques que pour les rayons centraux; les premiers convergent plus près de la lentille que les seconds. Il en résulte une dispersion des foyers sur l'axe qu'on appelle *l'aberration.* Cette aberration est toujours petite, et on la traite comme une correction à faire au foyer des rayons centraux. C'est par les rayons centraux qu'il faut donc commencer l'étude du

phénomène; c'est cette étude qui constitue la *Théorie élémentaire* des lentilles.

2. Il importe de bien définir les *rayons centraux*. Ce sont ceux qui traversent la lentille sous de petits angles, c'est-à-dire sous des angles assez petits pour qu'on puisse les confondre avec leur sinus ou leur tangente. Ainsi tout angle x, que nous considérerons dans la lentille, sera assez petit pour qu'on puisse écrire

$$x = \sin x = \operatorname{tang} x \quad \text{et} \quad \cos x = 1.$$

Analytiquement, cela veut dire que l'angle x est assez petit pour qu'on puisse négliger sa deuxième puissance. Géométriquement, cela veut dire que dans un triangle rectangle, dont un angle aigu est très-petit, on peut prendre pour mesure de cet angle le rapport du côté opposé à l'autre côté de l'angle droit (tangente) ou à son hypoténuse (sinus). Dans les figures dont nous aurons besoin pour nous faire comprendre, ces conditions seront toujours censées remplies; mais nous ferons les angles grands pour rendre les figures intelligibles.

Dans ces conditions, la loi de la réfraction, $\sin i = n \sin r$ (loi de Descartes), pourra être remplacée par celle-ci, qui est plus simple, $i = nr$ (loi de Kepler). Mais, pour éviter toute ambiguïté, nous prendrons l'habitude de l'écrire sous la forme suivante :

$$nr = \text{const.},$$

c'est-à-dire que, quand un rayon traverse une surface, le produit de l'indice du milieu par l'angle que le rayon fait avec la normale est constant des deux côtés de la surface.

I. — Théorie des lentilles minces.

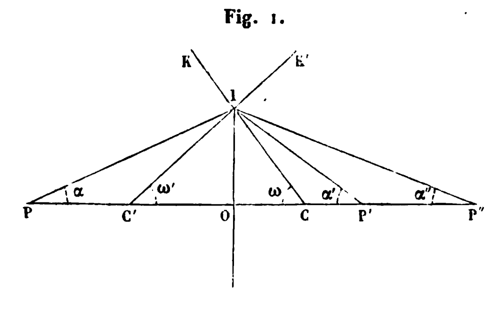
3. *Définitions*. — On ne s'est pas contenté de se borner à l'étude des rayons centraux, on a encore éliminé de cette étude l'épaisseur de la lentille, c'est-à-dire qu'on a supposé la lentille assez mince pour qu'il n'y eût pas de dif-

férence appréciable entre le point d'incidence et le point d'émergence du rayon lumineux. Dans ces conditions, la lentille doit être figurée par un plan ; mais son axe est toujours reconnaissable, puisque c'est la ligne des centres des deux surfaces.

On a été encore plus loin dans la simplification du problème : on a supposé que les milieux étaient les mêmes de chaque côté de la lentille, et c'est ainsi qu'on expose habituellement la théorie élémentaire. Mais cette supposition est inutile, elle enlève au problème sa généralité, sans le simplifier notablement.

Nous supposerons donc que les rayons lumineux se meuvent d'abord dans un premier milieu d'indice n_1, puis traversent la lentille mince d'indice n_2 et enfin sortent dans un troisième milieu d'indice n_3. C'est ce qui arriverait, par exemple, dans le cas d'une cuve à eau fermée par une lentille qui recevrait les rayons solaires dans l'air $\left(\text{dans ce cas } n_1 = 1,\ n_2 = \frac{3}{2},\ n_3 = \frac{4}{3}\right)\cdot$ Nous admettrons, pour faire la figure, que la lentille est convergente, qu'elle reçoit de la lumière divergente et que le faisceau qui en sort est convergent. Les résultats que nous obtiendrons se généraliseront facilement par un emploi judicieux des signes des quantités qui entreront dans nos équations.

Fig. 1.



4. *Points conjugués.* — Soit donc OI (*fig.* 1) une lentille infiniment mince dont les centres de courbure sont

C et C′; supposons qu'un point lumineux P placé sur l'axe envoie sur la lentille un rayon PI, et cherchons ce qu'il devient après avoir traversé la lentille suivant les lois de la réfraction : admettons que la première surface le réfracte en IP″ et la seconde en IP′. Si nous menons les normales C′K et CK′ au point I, nous devrons avoir

$$n_1(\mathrm{PIK}) = n_2(\mathrm{P''IC}),$$
$$n_2(\mathrm{P''IK'}) = n_3(\mathrm{P'IK'}).$$

Mais, en se reportant à la figure, ces équations donnent

$$n_1(\omega + \alpha) = n_2(\omega - \alpha''),$$
$$n_2(\omega' + \alpha'') = n_3(\omega' + \alpha'),$$

ou bien

$$n_1\alpha + n_2\alpha'' = (n_2 - n_1)\omega,$$
$$n_3\alpha' - n_2\alpha'' = (n_2 - n_3)\omega';$$

d'où en ajoutant, pour éliminer α'',

$$n_1\alpha + n_3\alpha' = (n_2 - n_1)\omega + (n_2 - n_3)\omega'.$$

Mais tous ces angles étant petits peuvent se mesurer par leurs tangentes, par exemple $\alpha = \frac{\mathrm{OI}}{\mathrm{OP}}, \ldots$; si donc nous posons $p = \mathrm{OP}$, $p' = \mathrm{OP'}$, $\mathrm{R} = \mathrm{CO}$, $\mathrm{R'} = \mathrm{C'O}$, et si nous supprimons le facteur commun OI, notre équation deviendra

$$(a) \qquad \frac{n_1}{p} + \frac{n_3}{p'} = \frac{n_2 - n_1}{\mathrm{R}} + \frac{n_2 - n_3}{\mathrm{R'}}.$$

Cette équation donne, pour toute valeur de p, une valeur de p' indépendante de la direction du rayon incident; donc tous les rayons partis de P concourent en P′, et réciproquement; ces deux points s'appellent, pour cette raison, des *points conjugués*. La lentille transforme donc le cône de lumière incidente en un second cône de lumière réfractée. Le sommet du premier cône est le *point lumineux,* le sommet du second est l'*image*.

5. *Foyers principaux.* — Si dans cette équation on fait $p = \infty$, on trouve pour p' une certaine valeur f' donnée par la formule

$$\frac{n_3}{f'} = \left[\frac{n_2 - n_1}{\mathrm{R}} + \frac{n_2 - n_3}{\mathrm{R}'}\right].$$

De même, pour $p' = \infty$, p prend une autre valeur f telle que

$$\frac{n_1}{f} = \left[\frac{n_2 - n_1}{\mathrm{R}} + \frac{n_2 - n_3}{\mathrm{R}'}\right].$$

Quand le point lumineux est à l'infini, le faisceau lumineux que reçoit la lentille est un faisceau parallèle. Nous voyons donc que tous les rayons parallèles à l'axe concourent en deux points F ou F', suivant le côté par lequel ils frappent la lentille. Ces deux points F et F' s'appellent les *foyers principaux* ou simplement les *foyers*. Ils sont situés sur l'axe de la lentille à des distances de celle-ci f et f' qu'on appelle les *distances* ou les *longueurs focales*.

Ces distances ne sont pas égales; leur rapport est, d'après les formules précédentes,

$$\frac{f'}{f} = \frac{n_3}{n_1},$$

c'est-à-dire que les longueurs focales sont proportionnelles aux indices des milieux extrêmes.

Si les milieux extrêmes sont les mêmes, comme on le suppose ordinairement, ou si $n_3 = n_1$, on a

$$f' = f.$$

Dans ce cas, il y a encore deux foyers placés de part et d'autre de la lentille, mais à la même distance.

L'expression de f se simplifie alors beaucoup; car, en désignant par n l'indice de la lentille par rapport au milieu extérieur, c'est-à-dire $\frac{n_2}{n_1}$ ou $\frac{n_2}{n_3}$, les formules précédentes deviennent

$$\frac{1}{f} = (n - 1)\left(\frac{1}{\mathrm{R}} + \frac{1}{\mathrm{R}'}\right),$$

ce qui est l'expression ordinaire de la longueur focale en fonction des rayons de courbure.

6. *Équation des points conjugués.* — Si dans l'équation (a) on divise tous les termes par le second membre, on y introduit les valeurs de f et f', et elle devient

$$(1)\qquad \frac{f}{p}+\frac{f'}{p'}=1:$$

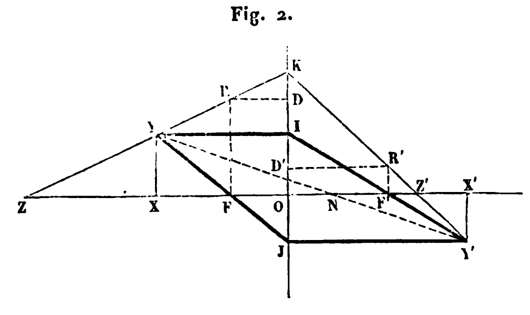
c'est la première équation fondamentale de la théorie des lentilles. Si l'on suppose les indices extrêmes égaux, on vient de voir que $f'=f$, et l'on a

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{p'}=\frac{1}{f}:$$

c'est l'équation ordinaire. Elle n'est pas plus simple que la précédente, mais elle est moins générale.

7. *Image d'un point hors de l'axe. Plans conjugués.* — Soient F et F' (*fig.* 2) les foyers d'une lentille OK

Fig. 2.



et Y un point hors de l'axe; cherchons son image. Un rayon YI, parallèle à l'axe, se réfractera dans la direction IF' passant par le second foyer. Un rayon YFJ passant par le premier foyer se réfractera en JY' parallèlement à l'axe. Les deux rayons réfractés se rencontreront en Y', qui sera déjà le point de concours de deux rayons partis du point Y; mais, pour prouver que les points Y et Y' sont conjugués, il faut plus que cela, il faut prouver que tous les

rayons partis de Y concourent en Y′, et c'est ce que nous allons faire.

Remarquons d'abord que les projections sur l'axe X, X′ des deux points Y, Y′ sont conjuguées. En effet, en posant $OF = f$, $OF' = f'$, $OX = p$, $OX' = p'$, $XY = y$, $X'Y' = y'$, on a, par les triangles semblables FOJ et YIJ,

$$(b) \qquad \frac{y'}{y + y'} = \frac{f}{p},$$

et, par les triangles semblables F′OI et Y′IJ,

$$(c) \qquad \frac{y}{y + y'} = \frac{f'}{p'}.$$

On en conclut

$$(1) \qquad \frac{f}{p} + \frac{f'}{p'} = 1,$$

et par conséquent les points X et X′ sont conjugués.

Pour prouver que Y et Y′ le sont pareillement, il suffit de montrer qu'un rayon quelconque passant par le point Y, tel que ZYK, a pour conjugué le rayon KY′. Il faut donc démontrer qu'en joignant le point K avec le point Y′ on a un rayon qui coupe l'axe en un point Z′ qui est le conjugué de Z, soit $OZ = z$ et $OZ' = z'$; en élevant des perpendiculaires à l'axe par les deux foyers, on voit de suite par les triangles semblables que

$$(d) \qquad \begin{cases} \dfrac{f}{z} = \dfrac{KD}{KO}, \\ \dfrac{f'}{z'} = \dfrac{KD'}{KO}. \end{cases}$$

D'autre part, on a pour le point X

$$\frac{f}{p} = \frac{KD}{KI} = \frac{OJ}{IJ},$$

d'où

$$\frac{f}{p} = \frac{KD + OJ}{KJ};$$

on a aussi pour le point X'

$$\frac{f'}{p'} = \frac{KD'}{KJ}.$$

Les points X et X' étant conjugués, il faut que

$$\frac{f}{p} + \frac{f'}{p'} = 1,$$

ce qui exige que

$$KD + KD' + OJ = KJ;$$

d'où

$$KD + KD' = KO.$$

Mais cette relation, transportée dans les équations (d), nous donne

$$\frac{f}{z} + \frac{f'}{z'} = 1,$$

c'est-à-dire que les points z et z' sont conjugués.

Ainsi il est démontré que les points Y et Y' pris hors de l'axe sont conjugués quand ils sont obtenus par la construction précédente. Mais ces points appartiennent à deux plans menés perpendiculairement à l'axe par deux points conjugués X et X' : ces deux plans sont donc des *plans conjugués,* c'est-à-dire que tous les points de ces plans sont conjugués deux à deux. Les distances de ces plans conjugués à la lentille sont toujours donnés par l'équation 1. Il y a de même des *plans focaux* qui sont les plans perpendiculaires à l'axe menés par les deux foyers. Mais ceux-ci ne sont plus conjugués, chacun d'eux l'étant pour un plan situé à l'infini de l'autre côté de la lentille.

8. *Grandeur des images.* — Dans les plans conjugués, les lignes conjuguées ont deux dimensions y et y' entre lesquelles nous venons de trouver les équations (b) et (c). En divisant ces équations membre à membre, nous obtiendrons la suivante :

$$\frac{y}{y'} = \frac{f'p}{fp'}$$

ou

(2) $$\frac{fy}{p} = \frac{f'y'}{p'}.$$

Telle est la seconde équation fondamentale de la théorie des lentilles. La première donnait la position des images, la seconde donne leur grandeur.

Toutes les deux s'appliquent au cas ordinaire où les deux milieux extrêmes sont les mêmes : on a vu, en effet, que si $n_3 = n_1$, $f' = f$; on a donc alors

$$\frac{y}{y'} = \frac{p}{p'},$$

équation qui n'est pas beaucoup plus simple, mais qui est moins générale que la précédente.

9. *Centre de similitude ou nœud.* — Tout point du premier plan conjugué ayant son image dans le second, et le rapport $\frac{y}{y'}$ de deux dimensions de l'image et de l'objet étant constant, l'objet et l'image sont semblables. En joignant deux points conjugués tels que Y et Y', la ligne YY' coupera l'axe en un point N qu'on appelle le *nœud* et qui sera le *centre de similitude*.

Ce point est à une distance ON de la lentille du côté du foyer le plus long, et cette distance doit satisfaire aux conditions suivantes :

Similitude des triangles XNY et X'NY'. . . . $\frac{y}{y'} = \frac{p + \text{ON}}{p' - \text{ON}}$,

» XFY et OFJ. . . . . . . $\frac{y}{y'} = \frac{p - f}{f}$,

» X'F'Y' et OF'I. . . . $\frac{y}{y'} = \frac{f'}{p' - f'}$.

Les deux dernières équations donnent la suivante :

$$\frac{y}{y'} = \frac{p + f' - f}{p' - (f' - f)},$$

et, en la comparant avec la première, on en conclut

$$ON = f' - f.$$

Ainsi le nœud ou le centre de similitude est un point fixe du système. Il est sur l'axe, du côté du foyer le plus long, à une distance de la lentille égale à la différence $f' - f$. C'est par ce point que passent tous les rayons tels que YY' qui traversent la lentille sans déviation.

Dans le cas ordinaire où $n_1 = n_3$, on sait que $f' = f$; on voit donc que ON = o, c'est-à-dire que le nœud se confond avec le milieu de la lentille : on l'appelle alors *centre optique*.

10. *Equation de Newton.* — Newton, dans son *Optique*, compte les distances des points conjugués non pas à partir de la lentille, mais à partir des foyers (¹). Soient q et q' ces distances XF et X'F' (*fig.* 2) : les triangles semblables donnent immédiatement

$$\frac{y}{y'} = \frac{q}{f} = \frac{f'}{q'};$$

on en conclut

$$qq' = ff'.$$

Dans le cas ordinaire où $n_1 = n_3$, on sait que $f = f'$, et alors

$$qq' = f^2.$$

C'est l'équation de Newton. Au premier abord elle paraît plus simple que l'équation (1); mais, comme elle se prête moins bien à la discussion, on y a renoncé, et l'on s'en tient à la première.

Telles sont les propriétés générales des lentilles minces. Elles se résument en deux équations et une construction

(¹) *Optique*, Livre I, Ire Partie, axiome VI, 4e cas.

géométrique. Ces équations sont

	Cas général.	Cas particulier $n_1 = n_3$.
(1)	$\frac{f}{p} + \frac{f'}{p'} = 1,$	$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f},$
(2)	$\frac{fy}{p} = \frac{f'y'}{p'};$	$\frac{y}{y'} = \frac{p}{p'}.$

Les premières sont plus générales et presque aussi simples que les secondes.

Quant à la construction des images, on ne peut rien trouver de plus simple que le trapèze YIY'J (*fig.* 2). Dans le cas ordinaire ($n_1 = n_3$) le point N se confond avec O, et l'on peut construire les images avec le triangle YIY', mais sans aucun avantage.

II. — Théorie des lentilles épaisses ou théorie de Gauss.

11. L'épaisseur des lentilles n'est jamais nulle et elle n'est pas toujours négligeable : il faut donc en tenir compte. Si on l'introduit dans les calculs, les équations deviennent très-compliquées ; mais on peut leur rendre leur simplicité primitive en changeant l'origine des distances à mesurer. Tel est le but que s'est proposé Gauss dans ses *Recherches dioptriques,* publiées en 1840 [1] et traduites en 1851 par M. Bravais [2]. Par son importance, la théorie de Gauss méritait une place dans l'enseignement, mais la forme analytique que l'auteur lui avait donnée lui en a longtemps interdit l'entrée ; aussi les professeurs se sont-ils efforcés de lui donner une forme géométrique plus élémentaire [3]. Parmi ces tentatives, la plus heureuse me paraît être celle qu'a publiée, en 1866, M. Neumann, professeur de Mathématiques à l'Université de Tubingue [4]. J'ai eu connais-

---

(1) *Mémoires de Gœttingue.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII, p. 259 à 294.

(3) *Voir* la thèse de M. Martin dans ces *Annales,* 4e série, t. X, p. 385-455 ; 1867.

(4) *Die Haupt und Brennpunckte einer Linsensystemes;* Leipzig, 1866.

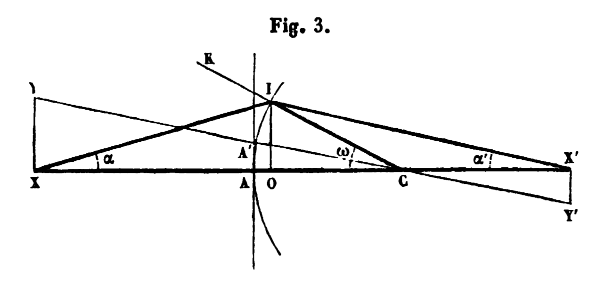
sance de sa brochure lorsque j'étais encore à Strasbourg ; mon collègue et ami M. Bach en a fait une traduction libre qu'il m'a communiquée. C'est en m'aidant de ces deux opuscules que j'ai commencé mon enseignement à l'École Normale : c'est en le perfectionnant chaque année que je l'ai amené à la forme simple que je vais exposer.

J'examinerai successivement le passage de la lumière à travers une surface, deux surfaces et un nombre quelconque de surfaces.

1° *Réfraction à travers une surface.*

12. *Points conjugués.* — Soit A (*fig.* 3) le point milieu d'une calotte sphérique dont le centre est en C et qui sé-

Fig. 3.



pare deux milieux réfringents d'indice n et n' (nous supposerons $n' > n$) ; nous appellerons la ligne CA l'axe de la surface. Un point X placé sur l'axe enverra des rayons dans tous les sens ; un rayon quelconque XI se réfractera en X'I en suivant les lois de la réfraction. Menons d'abord la normale CK au point I ; en nous reportant à la figure, nous écrirons :

D'après la loi de Kepler..... $n\,\mathrm{XIK} = n'\,\mathrm{X'IC}$,
Ou d'après la Géométrie.... $n(\omega + \alpha) = n'(\omega - \alpha')$
Ou bien................. $n\alpha + n'\alpha' = (n' - n)\,\omega$.

Pour mesurer les trois angles ω, α et α' au moyen des trois

longueurs $AC = R$, $AX = p$ et $AX' = p'$, remarquons que, si nous abaissons la perpendiculaire IO sur l'axe, nous aurons

$$AO = R(1 - \cos\omega),$$

et comme, d'après la définition des rayons centraux, $\cos\omega = 1$, nous en conclurons que $AO = 0$. Nous pourrons alors écrire, en mesurant les angles par leurs tangentes,

$$\omega = \frac{IO}{R - AO} = \frac{IO}{R}, \quad \alpha = \frac{IO}{p + AO} = \frac{IO}{p}, \quad \alpha' = \frac{IO}{p' - AO} = \frac{IO}{p'};$$

d'où

$$(a) \qquad \frac{n}{p} + \frac{n'}{p'} = \frac{(n' - n)}{R}.$$

Cette équation donne pour p' une valeur indépendante du rayon incident. On en conclut que tous les rayons partis du point X concourent en X' et réciproquement; X et X' sont les *points conjugués* ou les images l'un de l'autre.

13. *Plans conjugués.* — Un point Y, pris en dehors de l'axe AC, est dans les mêmes conditions que le point X; car la ligne CY est la direction d'un rayon de la sphère, tout comme CX. Le point conjugué de Y sera donc en Y' sur le nouvel axe CA', et, si $CY = CX$, on aura de même $CY' = CX'$. Donc tous les points d'une petite calotte sphérique, ayant pour rayon CX, ont pour conjugués les points d'une seconde calotte sphérique ayant pour rayon CX'. Ces deux calottes ont le même axe CA, et, comme elles sont petites, elles se confondent avec leurs plans tangents, qui sont perpendiculaires à l'axe aux points X et X'.

Donc les plans menés perpendiculairement à l'axe par les points conjugués sont des *plans conjugués*. Tout point de l'un d'eux a son conjugué ou son image dans le second, sur une ligne qui passe par le centre de courbure de la surface. Les images sont semblables et le centre de similitude est en C.

14. *Foyers principaux.* — Si, dans l'équation (a), on fait $f = \infty$, on trouve pour p' une certaine valeur f',

$$f' = \frac{n'R}{n' - n};$$

si l'on fait $f' = \infty$, on trouve pour p une valeur f,

$$f = \frac{nR}{n' - n}.$$

Il y a donc deux foyers, de chaque côté de la surface, à des distances inégales f et f', qu'on appelle les *longueurs focales*. De même qu'il y a des *plans conjugués*, il y a des *plans focaux*.

Le rapport de ces longueurs focales est le même que celui des indices

$$\frac{f}{f'} = \frac{n}{n'},$$

et leur différence est égale au rayon de courbure de la surface

$$f' - f = R.$$

15. *Équation des points conjugués.* — Si dans l'équation (a) on divise tous les termes par le second membre, on y introduit naturellement les longueurs focales, et elle devient

$$\frac{f}{p} + \frac{f'}{p'} = 1, \tag{1}$$

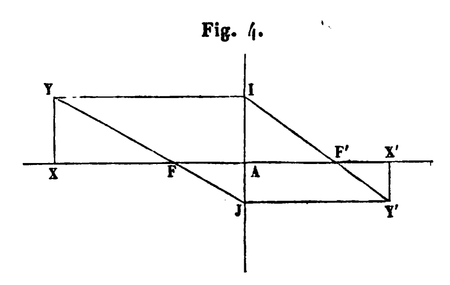
équation que nous avons déjà trouvée au n° 6.

16. *Construction des images.* — Notons, une fois pour toutes, que, puisque nous remplaçons les surfaces sphériques par leurs plans tangents, il est inutile de les figurer courbes, et nous allons dorénavant les représenter par une simple droite.

Soit donc AI une surface réfringente, dont les foyers F et F' déterminent l'axe, et soit Y un point hors de l'axe.

Pour construire son image, tirons d'abord YI : ce rayon parallèle à l'axe se réfracte suivant IF′ ; tirons ensuite YFJ, rayon qui passe par le foyer : il se réfracte parallèlement

Fig. 4.



à l'axe. Les deux rayons réfractés se coupent en Y′, et nous savons qu'ils s'y coupent tous (n° 13); Y′ est donc l'image ou le point conjugué de Y, et, en abaissant des perpendiculaires sur l'axe, X′Y′ sera l'image de XY.

17. *Grandeur de l'image.* — Soient toujours $AX = p$, $AX' = p'$, $AF = f$, $AF' = f'$, et posons $XY = y$ et $X'Y' = y'$. Les triangles semblables donnent :

A gauche

$$\frac{y'}{y + y'} = \frac{f}{p};$$

à droite

$$\frac{y}{y + y'} = \frac{f'}{p'};$$

d'où

(2)
$$\frac{fy}{p} = \frac{f'y'}{p'}.$$

Telle la seconde équation fondamentale. Nous l'avons déjà trouvée au n° 8.

18. *Équation de Newton.* — Si l'on mesure les distances des points conjugués à partir des foyers, en posant $FX = q$ et $F'X' = q'$, la même figure nous montre par les triangles semblables que

$$\frac{y}{y'} = \frac{q}{f} = \frac{f'}{q'},$$

d'où

$$qq' = ff',$$

comme nous l'avons déjà trouvé au n° 10.

2° *Réfraction à travers deux surfaces. — Lentilles.*

Les deux surfaces étant sphériques forment une lentille ordinaire. Nous admettons que ces surfaces servent de séparation à trois milieux différents d'indices n_1, n_2, n_3. Ces indices sont quelconques, de même que la lentille; mais nous construirons les figures dans l'hypothèse où la lentille est convergente, et d'un indice n_2 plus grand que les deux autres : ce sera, par exemple, une lentille biconvexe placée entre l'air et l'eau. Son axe est la ligne des centres des deux surfaces.

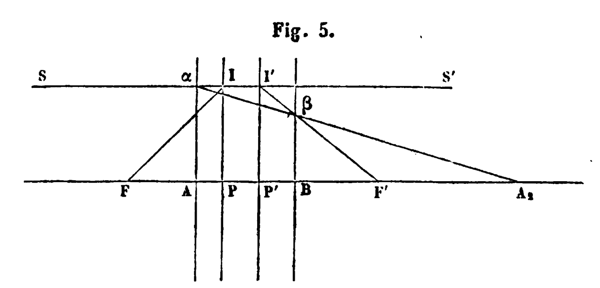
19. *Points conjugués. — Foyers principaux.* — Un point X_1 placé sur l'axe de la lentille, dans le premier milieu, a dans le second un point conjugué X_2, et celui-ci a un point conjugué X_3 dans le troisième milieu; X_1 et X_3 sont donc conjugués. Si le point X_1 s'éloigne à l'infini, le point X_3 tend vers un point limite F', qui est le foyer de la lentille dans le troisième milieu; de même, si le point X_3 s'éloigne à l'infini, son conjugué X_1 tend vers un point limite F, qui est le foyer de la lentille dans le premier milieu.

Il y a donc, dans ce cas comme dans le précédent, des *points conjugués* $X_1 X_3$ et des *foyers principaux* F et F'. Il y a de même des *plans conjugués* et des *plans focaux*.

20. *Plans principaux.* — Soient A et B (*fig.* 5) les deux snrfaces réfringentes; F et F' les deux foyers du système. Nous savons déjà que tout rayon Sα parallèle à l'axe dans le premier milieu converge dans le second vers un point A_2, qui est le foyer de la surface A dans le second milieu; il converge ensuite dans le troisième milieu vers

le point F′. Les directions des deux rayons à l'entrée et à la sortie se rencontrent en un point I′; abaissons de ce

Fig. 5.



point une perpendiculaire I′P′ sur l'axe, et cherchons à déterminer la position du point P′.

Les triangles semblables P′I′F′ et BβF′ donnent

$$P'F' = BF' \frac{P'I'}{B\beta};$$

les triangles semblables $A\alpha A_2$ et $B\beta A_2$ donnent

$$\frac{A\alpha \text{ ou } P'I'}{B\beta} = \frac{AA_2}{BA_2};$$

donc

$$P'F' = BF' \frac{AA_2}{BA_2}.$$

Les points A, B, A_2 et F′ étant fixes, le second membre de cette équation est constant; le point P′ est donc toujours à la même distance du foyer, quel que soit le point où le rayon incident a rencontré la surface. On savait déjà que tout faisceau cylindrique parallèle à l'axe donne en sortant un faisceau conique passant par le foyer F′: on voit maintenant que le cône et le cylindre se coupent suivant un plan fixe I′P′. Ce plan s'appelle un *plan principal;* il coupe l'axe en un point P′ qui est un *point principal.* Il y a de même, du côté de la première surface, un autre plan principal IP et un autre point principal P.

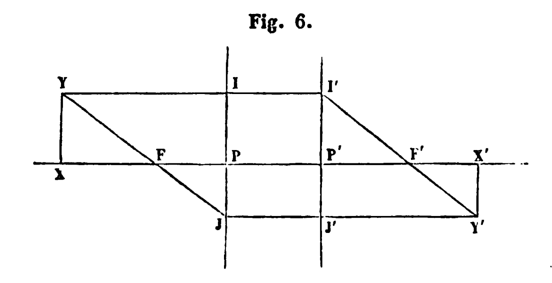
La considération des points principaux est l'idée fondamentale de la théorie de Gauss. C'est en prenant ces points

pour origines des distances à mesurer qu'il est arrivé à donner à la théorie des lentilles épaisses la même simplicité qu'à celle des lentilles minces.

21. *Construction des images.* — Soient PI, P′I′ (*fig.* 6) les plans principaux de la lentille, F et F′ ses foyers. Cherchons l'image d'un point Y placé dans le premier milieu.

Menons le rayon YI′ parallèle à l'axe, jusqu'à la rencontre du deuxième plan principal en I′, et tirons son conjugué I′F′ dans la direction passant par le second foyer F′. Menons également le rayon YFJ passant par le premier foyer; le rayon réfracté correspondant sera JY′ parallèle à

Fig. 6.



l'axe. Les deux rayons réfractés se coupent en Y′, qui sera le point conjugué de Y. Les plans perpendiculaires à l'axe, XY et X′Y′, seront les plans conjugués, et X′Y′ sera l'image de XY.

Ne pas confondre les lignes de construction avec les rayons lumineux : YII′F′, par exemple, n'est pas un rayon lumineux, au moins sur tout son parcours; si le rayon incident rencontre la première surface au point α (*fig.* 5), et si le rayon réfracté en sort au point β, le rayon lumineux sera réellement Y$\alpha\beta$F′.

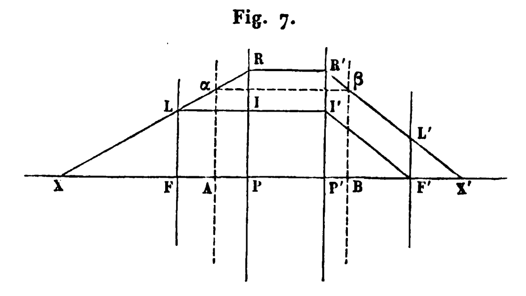
En appliquant la construction précédente au point I, on trouve le point I′. Les plans principaux sont donc conjugués, et leurs points conjugués sont sur une parallèle à l'axe. On pourrait le voir directement en remarquant que les points I et I′ sont les points de rencontre de deux

rayons conjugués, savoir : SI et I'F' d'une part, et d'autre part FI et S'I' (*fig.* 5).

22. *Construction des rayons conjugués.* — La construction précédente ne nous apprend à tracer que deux rayons conjugués et cela dans des conditions toutes spéciales. Il faut aussi pouvoir tracer le conjugué d'un rayon quelconque.

Soit XR (*fig.* 7) un rayon donné dans le premier milieu ; il coupe le premier plan focal en L et le premier plan principal en R. Le point L étant dans le plan focal, tous les rayons qui en émanent sortent de la lentille parallèles entre eux. Or il y en a un, LI', qui, étant parallèle à l'axe, se réfracte en I'F' passant par le foyer ; donc le rayon LR

Fig. 7.



se réfractera parallèlement à I'F'. Le point R ayant pour conjugué le point R', le rayon conjugué de LR s'obtiendra en menant par R' une parallèle R'L' à I'F'. Cette parallèle coupe le second plan focal en L', tel que L'F' = IR ; on la tracera donc en prenant L'F' = IR et joignant le point R' au point L'.

Nous n'avons encore là que des lignes de construction. Si elles rencontrent les faces A et B de la lentille aux points α et β, la marche réelle du rayon sera $X\alpha\beta X'$.

23. *Équation des points conjugués.* — Reportons-nous à la *fig.* 6. Comptant les distances à partir des points principaux, désignons par f et f' les longueurs focales PF et P'F' et par p et p' les distances des points conjugués PX et P'X' ; puis représentons par y et y' les dimensions respectives

XY et X′Y′ de l'objet et de son image. La *fig.* 6 nous donnera immédiatement les relations suivantes :

Par les triangles semblables JFP et JYI,

$$\frac{y'}{y+y'}=\frac{f}{p},$$

par les triangles semblables I′F′P′ et I′Y′J′,

$$\frac{y}{y+y'}=\frac{f'}{p'};$$

d'où, en ajoutant,

$$(1)\qquad \frac{f}{p}+\frac{f'}{p'}=1,$$

équation identique à celle des nos 6 et 15.

En comparant les triangles qui ont leur sommet en F et ceux qui ont leur sommet en F′, on aura (en posant FX $= q$, F′X′ $= q'$)

$$\frac{y}{y'}=\frac{q}{f}=\frac{f'}{q'};$$

d'où

$$qq'=ff',$$

seconde forme de l'équation des points conjugués déjà trouvés aux nos 10 et 18.

23. *Grandeur des images.* — Au lieu d'ajouter les deux équations posées au commencement du numéro précédent, si nous les divisons, nous aurons

$$\frac{y'}{y}=\frac{f}{p}:\frac{f'}{p'};$$

d'où

$$(2)\qquad \frac{fy}{p}=\frac{f'y'}{p'},$$

équation identique à celle des nos 8 et 17.

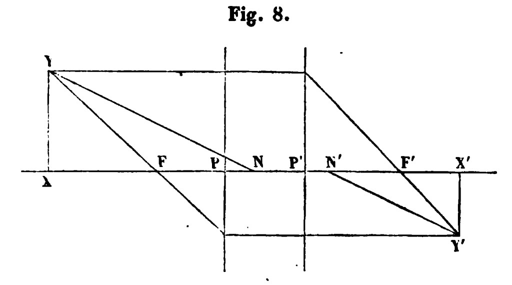
Nous retrouvons donc et la construction des images et les équations fondamentales (1) et (2) que nous avons déjà obtenues, soit dans le cas d'une lentille infiniment mince

(n°s 6 et 8) soit dans le cas d'une seule surface (n°s 15 et 17). Seulement il ne faut pas oublier que dans ces deux cas les lettres p, p', f, f' désignaient des distances aux surfaces réfringentes, tandis que maintenant elles représentent des distances aux plans principaux.

24. *Points nodaux.* — Outre les relations précédentes, qui constituent la théorie de Gauss, un de ses collègues de Göttingen, M. Listing, a encore trouvé dans les lentillles deux points singuliers auxquels il a donné le nom de *points nodaux* (*Knotenpunckte*) (1).

Les rayons partis d'un même point étant déviés par la lentille dans des sens différents, il faut nécessairement

Fig. 8.



qu'il y en ait un qui ne soit dévié ni d'un côté ni de l'autre, et qui sorte dans la même direction qu'il est entré. Soit YN (*fig.* 8) un de ces rayons tombant sur une lentille dont les plans principaux sont P et P' et les foyers F et F'. Puisqu'il doit sortir parallèlement à sa direction primitive, il faut que le point d'incidence et le point d'émergence ne soient pas du même côté de l'axe; il faut donc que le rayon incident soit convergent ou qu'il rencontre l'axe à droite du point P, en N par exemple. Le

---

(1) *Göttinger Studien*, Ire Partie, p. 52; 1845. Quelques auteurs attribuent ces points à Möbius, mais le Mémoire que Möbius a publié sur les lentilles, en 1829, ne contient rien de semblable. On le trouve dans le *Journal de Crelle*, t. V, p. 113; il est analysé dans les *Nouvelles Annales de Mathématiques* de Terquem et Gerono, t. IV, p. 667; 1845.

conjugué du point N sera un certain point N′ donné par l'équation

$$-\frac{f}{PN}+\frac{f'}{P'N'}=1,$$

ce qui nous montre que le point N′ sera à droite du point P′. Les deux rayons conjugués parallèles sont YN et Y′N′ : ils coupent l'axe aux deux points conjugués N et N′ qui sont les *points nodaux*, et ils coupent deux plans conjugués en des points Y et Y′ déterminés par la construction ordinaire. En conservant les notations employées précédemment, les triangles semblables de la figure nous donneront successivement

$$\frac{y}{y'}=\frac{NX}{N'X'}=\frac{p+PN}{p'-P'N'},$$

$$\frac{y}{y'}=\frac{FX}{FP}=\frac{p-f}{f},$$

$$\frac{y}{y'}=\frac{P'F'}{F'X'}=\frac{f'}{p'-f'}.$$

Des deux dernières on conclut

$$\frac{y}{y'}=\frac{p+(f'-f)}{p'-(f'-f)}.$$

Ainsi les points N et N′ doivent satisfaire aux deux équations

$$\frac{p+PN}{p'-P'N'}=\frac{p+(f'-f)}{p'-(f'-f)}$$

et

$$-\frac{f}{PN}+\frac{f'}{P'N'}=1.$$

On voit immédiatement que ces deux équations sont satisfaites par la solution

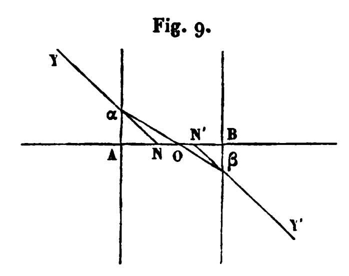
$$PN=P'N'=f'-f.$$

Les points nodaux se trouveront donc en portant, à partir

des points principaux, du côté du foyer le plus long F', des longueurs égales entre elles et à la différence des foyers, ou encore en portant de F vers F' une longueur égale à f' et de F' vers F une longueur égale à f.

25. *Centre optique.* — Soient maintenant A et B (*fig.* 9) les deux faces de la lentille, N et N' ses points nodaux. Tout rayon incident qui passe par le point N sort dans une direction parallèle passant par le point N'. Un cône de lumière qui convergerait en N donnerait un second cône qui divergerait de N'; N' est l'image du point N. Mais on ne peut passer d'un cône à l'autre qu'à l'aide des deux

Fig. 9.



autres cônes intermédiaires formés par les rayons intérieurs à la lentille.

Si nous considérons, en effet, deux rayons conjugués YN et Y'N' qui percent la lentille aux points α et β, nous remarquerons qu'ils donnent un rayon intérieur $\alpha\beta$ qui coupe l'axe de la lentille au point O. Les triangles semblables ONα et ON'β d'une part et AOα et BOβ d'autre part donnent

$$\frac{ON}{ON'} = \frac{O\alpha}{O\beta} = \frac{OA}{OB}.$$

Ainsi le point O partage l'épaisseur de la lentille et la distance des nœuds en parties proportionnelles. C'est donc un point fixe dans la lentille; on peut l'appeler le *centre optique*.

Un faisceau de lumière incidente qui converge en N se

transforme dans la lentille en un faisceau de rayons qui convergent en O ; leurs prolongements forment un second cône intérieur qui diverge du point O et qui sort de la lentille en divergeant du point N. Les trois points N, O, N′ sont conjugués : de même que les deux points nodaux sont les images l'un de l'autre à travers la lentille tout entière, ils sont aussi les images du centre optique à travers chaque face de la lentille, et réciproquement le centre optique est l'image des deux points nodaux à travers les faces de la lentille.

Dans tout ce qui précède nous nous sommes servis des foyers et des points principaux comme s'ils étaient connus ; mais nous n'avons pas appris à les déterminer : c'est ce qu'il nous reste à faire.

26. *Calcul de la distance des foyers à la lentille.* — La lentille est limitée par deux faces A et B. La première, la face A, de rayon R, a deux foyers, l'un dans le premier milieu et l'autre dans le second ; nous les désignerons par les lettres A_1 et A_2 et nous appellerons a_1 et a_2 leurs distances à la face A. Nous savons déjà par le n° 14 que

$$a_1 = \frac{n_1 R}{n_2 - n_1}, \quad a_2 = \frac{n_2 R}{n_2 - n_1}.$$

De même la face B de rayon R′ a deux foyers B_2 et B_3 dans le deuxième et le troisième milieu, et leurs distances à la face B, que nous appellerons b_2 et b_3, sont données par les deux équations

$$b_2 = \frac{n_2 R'}{n_2 - n_3}, \quad b_3 = \frac{n_3 R'}{n_2 - n_3}.$$

Enfin nous désignerons par e la distance AB ou l'épaisseur de la lentille, et par φ et φ' les distances des deux foyers F et F′ aux faces de la lentille.

En nous reportant à la *fig.* 5, nous voyons que le rayon parallèle à l'axe $S\alpha$ irait concourir en A_2 dans le second milieu, mais que la seconde face de la lentille le recevant

en 6 le fait converger en F′ dans le troisième milieu. Le point F′ est donc le conjugué du point A_2 par rapport à la seconde surface et, en appliquant à ces points la formule générale du n° 6, nous aurons

$$-\frac{b_2}{\overline{BA_2}}+\frac{b_3}{\overline{BF'}}=1,$$

d'où

$$\overline{BF'}=\overline{BA_2}\,\frac{b_3}{b_2+\overline{BA_2}},$$

ou bien

$$\varphi'=(a_2-e)\,\frac{b_3}{a_2+b_2-e}.$$

On trouverait de même

$$\varphi=(b_2-e)\,\frac{a_1}{a_2+b_2-e}.$$

Les distances φ et φ' des foyers à la lentille sont donc connues.

27. *Calcul des deux longueurs focales f, f'.* — Ces deux longueurs focales sont PF et P′F′ (*fig.* 5). Nous avons trouvé au n° 20

$$P'F'=BF'\,\frac{\overline{AA_2}}{\overline{BA_2}}\quad\text{ou}\quad f'=\varphi'\,\frac{a_2}{a_2-e};$$

d'où, en remplaçant φ' par sa valeur,

$$f'=\frac{a_2\,b_3}{a_2+b_2-e}.$$

On trouverait de même

$$f=\frac{a_1\,b_2}{a_2+b_2-e}.$$

28. *Rapport des longueurs focales.* — On voit, d'après ce qui précède, que

$$\frac{f'}{f}=\frac{a_2}{a_1}\,\frac{b_3}{b_2}.$$

Mais, d'après les valeurs des longueurs focales élémentaires, on a (26)

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{et} \quad \frac{b_3}{b_2} = \frac{n_3}{n_2};$$

donc

$$\frac{f'}{f} = \frac{n_3}{n_1} = \frac{n'}{n},$$

en appelant n' et n les indices des milieux extrêmes.

Les longueurs focales sont donc proportionnelles aux indices des milieux extrêmes, et, quand ces milieux sont les mêmes, les longueurs focales sont égales.

29. *Distance des plans principaux aux surfaces réfringentes.* — Soient x et x' ces distances AP et BP' (*fig.* 5), elles sont égales à $f - \varphi$ et $f' - \varphi'$; on a donc

$$x = \frac{a_1 e}{a_2 + b_2 - e}, \quad x' = \frac{b_3 e}{a_2 + b_2 - e}.$$

On en conclut

$$\frac{x'}{x} = \frac{b_3}{a_1} = \frac{n_3 \dfrac{R'}{n_2 - n_3}}{n_1 \dfrac{R}{n_2 - n_1}};$$

si $n_3 = n_1$,

$$\frac{x'}{x} = \frac{R'}{R}.$$

30. *Cas où les milieux extrêmes sont les mêmes.* — Si $n_1 = n_3$, toutes les relations précédentes se simplifient. Pour les mettre sous la forme la plus simple, nous désignerons par n l'indice de la lentille par rapport au milieu extérieur, c'est-à-dire que nous poserons $n = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{n_3}$.

1° Les deux longueurs focales sont les mêmes, $f' = f$, car nous avons vu (n° 28) qu'elles sont proportionnelles aux indices extrêmes.

2° Les points nodaux se confondent avec les points principaux (n° 24).

3° Les distances des plans principaux aux faces de la lentille sont proportionnelles aux rayons de ces faces, car nous avons vu (n° 29) que $\frac{x'}{x} = \frac{R'}{R}$.

4° La valeur de la longueur focale devient (n° 27)

$$f = \frac{nRR'}{(n-1)[n(R+R')-(n-1)e]};$$

d'où

$$\frac{1}{f} = (n-1)\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} - \frac{(n-1)e}{nRR'}\right].$$

Applications. — Appliquons ces formules à quelques cas simples.

A. *Cas d'une boule.* — Ici $R' = R$ et $e = 2R$.

1° Il n'y a qu'un plan principal; c'est le plan diamétral perpendiculaire à l'axe; car $x' = x = R$.

2° $f' = f = \frac{nR}{2n-2}$;

3° Distances des foyers à la lentille, $\varphi = \frac{(2-n)R}{2n-2}$.

Par exemple, dans une boule d'eau et une boule de verre, on aurait :

Boule d'eau.........	$n = \frac{4}{3}$,	$f = 2R$,	$\varphi = R$,
Boule de verre.......	$n = \frac{3}{2}$,	$f = \frac{3}{2}R$,	$\varphi = \frac{1}{2}R$.

B. *Lentille plan convexe.* — Ici $R' = \infty$. On trouve alors

Longueur focale.......... $f = \frac{R}{n-1}$,

Distances des plans principaux...... $x = 0$, $x' = \frac{e}{n}$,

Distances des foyers...... $\varphi = f$, $\varphi' = f - \frac{e}{n}$.

Si la lentille est en verre d'indice $\frac{3}{2}$,

$$f = 2R = \varphi, \quad x' = \tfrac{2}{3}e, \quad \varphi' = 2(R - \tfrac{1}{3}e).$$

C. *Demi-boule.* — Il faut faire dans ce qui précède $e = R$, ce qui donne

$$f = \frac{R}{n-1}, \quad x = 0 \quad \text{et} \quad x' = \frac{R}{n}, \quad \varphi = f \quad \text{et} \quad \varphi' = \frac{R}{n(n-1)},$$

pour une demi-boule en verre

$$f = 2R = \varphi, \quad x' = \tfrac{2}{3}R, \quad \varphi' = \tfrac{4}{3}R.$$

31. *Cas des lentilles infiniment minces.* — Si l'on fait $e = 0$ dans les formules précédentes, elles deviennent:

1° $x = x' = 0$; les plans principaux se confondent avec le plan réfringent de la lentille : il n'y a plus qu'un point nodal, qui est à une distance $f' - f$ de la lentille (n° 9).

2° Les distances f, f', p, p' se comptent alors à partir de ce plan réfringent et l'on retrouve les équations (1) et (2) des n°s 6 et 8.

4° Ces formules elles-mêmes se réduisent aux formules ordinaires des lentilles quand on suppose à la fois les lentilles infiniment minces et les deux milieux extérieurs identiques : le point nodal ou le centre optique est alors sur la lentille.

En résumé, on voit que la théorie ordinaire des lentilles n'est qu'un cas particulier d'une théorie plus générale qui peut être présentée assez simplement pour être substituée à la première dans l'enseignement.

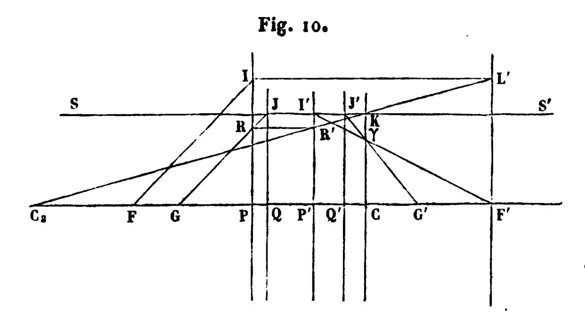
3° *Réfraction à travers plus de deux surfaces.*

32. *Plans conjugués, foyers principaux.* — Quel que soit le nombre des surfaces, pourvu qu'elles soient centrées sur le même axe, un point lumineux placé sur l'axe devant la première donnera un point conjugué à travers cette surface; celui-ci en donnera un second à travers la seconde et ainsi de suite. Si le premier point s'éloigne à l'infini, le

dernier tend vers un point limite qui est un foyer principal. Si le dernier point conjugué tend vers l'infini, le premier tend vers un autre point limite, qui est un autre foyer principal. Ce système aura donc, comme celui d'une et de deux surfaces, des points et des plans conjugués, des foyers et des plans focaux. On va voir qu'il a de même des plans principaux.

33. *Cas de trois surfaces.* — Soient n_1, n_2, n_3, n_4 les indices des quatre milieux, séparés par trois surfaces sphériques A, B, C (*fig.* 10) centrées sur le même axe. Les deux premières A et B forment une lentille dont les points principaux sont P et P′ et les foyers principaux F et F′.

Fig. 10.



Supposons que derrière cette lentille se trouve une troisième surface C, qui sépare le troisième milieu d'indice n_3, du quatrième milieu d'indice n_4; et soient c_3 et c_4 les longueurs focales de cette surface dans ces deux milieux. Nous admettons, pour construire la figure, que la nouvelle surface est convergente comme la précédente.

Un rayon parallèle à l'axe SI′ convergerait en F′ si la troisième surface n'existait pas; mais il la rencontre en γ, et cette surface le fait converger en G′ qui est dans le dernier milieu le foyer du système des trois surfaces. Le rayon G′γ rencontre le rayon incident en J′, qui se projette sur l'axe en Q′ et je vais prouver que Q′ est le même pour tous les rayons incidents parallèles à l'axe.

En effet, si l'on désigne sa distance au foyer G′ par f'_1, on aura par les triangles semblables

$$\frac{f'_1}{CG'} = \frac{J'Q' \text{ ou } P'I'}{C\gamma} = \frac{P'F' \text{ ou } f'}{CF'},$$

d'où

$$f'_1 = f'\frac{CG'}{CF'}.$$

On en conclut que le point Q′ est fixe; c'est donc le nouveau point principal.

Mais les points G′ et F′ sont conjugués par rapport à la surface C; on aura donc d'après l'équation (1), nº 15,

$$-\frac{c_3}{CF'} + \frac{c_4}{CG'} = 1;$$

d'où

$$\frac{CG'}{CF'} = \frac{c_4}{c_3 + CF'},$$

et par conséquent

$$f'_1 = \frac{f'c_4}{c_3 + CF'}.$$

Il y a également vers la gauche un autre point principal. Pour le trouver, considérons un rayon S′K tombant parallèlement à l'axe sur la surface C : cette surface le ferait converger en C_3, qui est son foyer dans le milieu d'indice n_3. Ce rayon vient rencontrer le plan principal P′I′ de la première lentille en un point R′, et il s'agit de trouver pour cette lentille le rayon conjugué du rayon KR′. Il suffit pour cela d'appliquer la construction indiquée au nº 22. Ce rayon se mouvant dans le milieu d'indice n_3, il faut le prolonger jusqu'à la rencontre du plan focal de la lentille dans ce milieu, c'est-à-dire jusqu'en L′, puis porter son attention sur les points L′ et R′. Menons par L′ un rayon parallèle à l'axe jusqu'à la rencontre du premier plan principal en I : il donnera un rayon réfracté, IF passant par le foyer de la lentille dans le milieu 1. Le

rayon L'R' qui part du plan focal sortira parallèlement à celui-ci; mais le point R' a pour conjugué le point R, situé à la même hauteur sur le premier plan principal. Le rayon émergent aura donc la direction RG parallèle à IF, et le point G sera le foyer du système triple dans le premier milieu.

Ce rayon émergent RG rencontre le rayon incident S'K en J, qui se projette sur l'axe en un point Q qui sera le premier point principal du système des trois surfaces. En effet, en désignant par f_1 sa distance QG au foyer G, les triangles semblables nous donnent

$$\frac{f_1}{PF} = \frac{QJ}{PI} = \frac{CK}{F'L'} = \frac{CC_3 \text{ ou } c_3}{c_3 + CF'};$$

d'où

$$f_1 = \frac{c_3 f}{c_3 + CF'}.$$

Nous voyons donc d'abord que f_1 est constant et par conséquent que le point Q est fixe : c'est donc le premier point principal.

Nous remarquons ensuite, en comparant les valeurs de f_1 et de f'_1, que

$$\frac{f'_1}{f_1} = \frac{c_4 f'}{c_3 f},$$

ou, en tenant compte des relations des n°s 14 et 28,

$$\frac{f'_1}{f_1} = \frac{n_4}{n_3}\frac{n_3}{n_1} = \frac{n_4}{n_1}.$$

Ainsi le système de trois surfaces se comporte comme une lentille : il a deux points principaux Q et Q', deux foyers principaux G et G', et les longueurs focales comptées à partir des plans principaux sont proportionnelles aux indices extrêmes.

33. *Réfraction à travers un nombre quelconque de surfaces.* — En généralisant la démonstration précédente, nous

pouvons dire que si un système a deux plans principaux et deux foyers principaux, dont les distances aux plans principaux sont proportionnelles aux indices des milieux extrêmes, il en sera de même si nous ajoutons à ce système une nouvelle surface centrée sur le même axe que les précédentes, et nous arrivons ainsi au théorème général suivant :

Un système quelconque de surfaces centrées sur le même axe a toujours deux plans principaux P *et* P′, *deux foyers principaux* F *et* F′, *et le rapport des deux longueurs focales* f *et* f' *est toujours égal au rapport des indices des milieux extrêmes.*

En d'autres termes, ce système se comporte comme une lentille. Tout ce que nous avons dit des lentilles lui est applicable, et nous devons regarder comme générales notamment les équations fondamentales (1) et (2) et la construction des images (*fig.* 6).

On voit donc qu'on pourrait sans grandes difficultés généraliser dans l'enseignement élémentaire la théorie des lentilles épaisses. Les difficultés ne commenceraient que si l'on voulait calculer la position des foyers et des plans principaux ; mais alors on n'aurait rien de mieux à faire qu'à se reporter au Mémoire original de Gauss. Ces calculs, du reste, ne sont pas absolument nécessaires ; car ce n'est jamais par le calcul, mais par l'expérience, que l'on détermine les quatre points fondamentaux d'un système optique, et les méthodes expérimentales imaginées dans ce but sont d'une grande simplicité.

MÉMOIRE SUR LE DOSAGE DU MANGANÈSE, DU PLOMB, DU CUIVRE, DU ZINC ET DU NICKEL, ET SUR L'ANALYSE DES ALLIAGES DE CES MÉTAUX ;

PAR M. ALFRED RICHE,
Professeur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

Les nombreuses analyses que j'ai exécutées dans les recherches que je poursuis depuis plusieurs années sur les alliages, recherches que j'ai publiées dans ce Recueil (1), m'ont conduit à modifier et à simplifier le mode de dosage de plusieurs métaux, et c'est l'ensemble de ces perfectionnements qui fait l'objet du présent Mémoire.

La méthode dont je fais usage repose sur l'emploi du courant électrique. Elle est simple, rapide et très-pratique, car les opérations s'exécutent en quelques heures, sans qu'on ait pour ainsi dire besoin de s'en occuper, si ce n'est pour les mettre en marche et pour les arrêter. Elle est économique, parce qu'elle n'exige qu'un ou deux éléments de pile de petites dimensions. Elle est d'une grande exactitude, souvent d'une rigueur absolue, comme l'établissent les nombreuses synthèses détaillées dans ce Mémoire.

Cette méthode s'applique au manganèse, au plomb, au cuivre, au nickel et au zinc. Le cuivre et le nickel se dosent déjà par la pile dans quelques laboratoires, mais j'ai modifié la manière d'opérer.

Les piles dont je fais ordinairement usage sont la pile Bunsen et la pile Leclanché. On peut remplacer avec avantage la première par la pile Marié-Davy, dont l'emploi est plus pratique : à deux éléments Bunsen on substitue trois éléments Marié-Davy.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 351.

L'appareil où se passe l'action décomposante sur la solution saline se compose d'un creuset de platine, de la dimension usuellement employée dans les laboratoires, et d'une lame de platine dans le cas du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel. Cette lame est taillée en tronc de cône ouvert aux deux extrémités, reproduisant sensiblement la forme du creuset dans lequel elle doit être suspendue sans le toucher (*fig.* 1); elle constitue le pôle négatif, et le

Fig. 1.



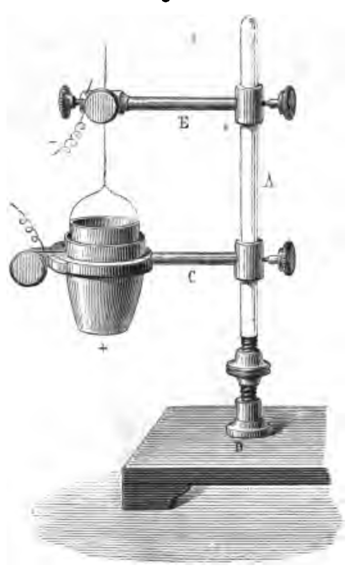
creuset est le pôle positif. Ce cône porte deux ou trois ouvertures longitudinales de petites dimensions; par ce moyen, le liquide reste homogène et le courant passe régulièrement. L'écartement entre le cône et le creuset est de 2 à 4 millimètres.

Dans le cas du manganèse, le cône est remplacé par un fil de platine contourné en spirale.

Le cône ou le fil de platine est suspendu, sans le toucher, dans le creuset, au moyen d'un support (*fig.* 2) qui se compose d'une tige de verre plein, verticale, A, assujettie dans une planche en bois ou dans une plaque de métal B. Sur ce montant isolant s'adaptent, par le moyen de vis : 1° un anneau en laiton C (*fig.* 3), dans lequel se place le creuset,

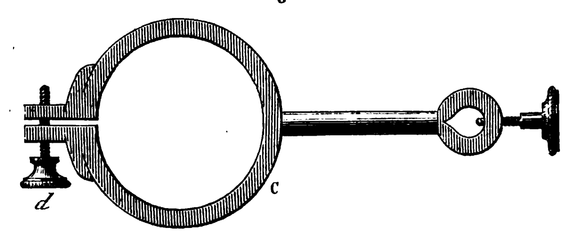
qui s'y trouve légèrement pressé par le moyen d'une vis *d* qui sert également à fixer le fil de cuivre qui est lié au pôle charbon; 2° une tige en laiton E (*fig.* 4), portant deux

Fig. 2.



ouvertures dans lesquelles pénètre une vis : l'une *i* permet de suspendre le cône de platine dans le creuset, l'autre *l*

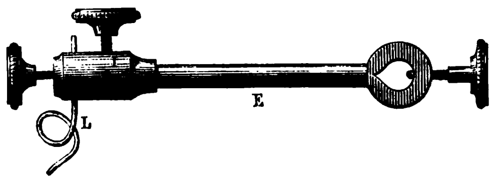
Fig. 3.



reçoit le fil de cuivre qui communique au pôle zinc. Afin de maintenir toujours les contacts aussi parfaits que possible, le laiton est platiné ou doré. Pour empêcher les

projections de liquide, on recouvre le creuset de deux demi-disques provenant d'un verre de montre coupé en deux parties. Quand on opère à chaud, le creuset est placé dans une capsule pleine d'eau, disposée sur un fourneau ou sur un bec de gaz. La *fig.* 2 représente l'appareil monté.

Fig. 4.



Tout autre appareil en verre ou en porcelaine, dans lequel seraient deux lames de platine communiquant avec les pôles de la pile, pourrait remplacer celui-là. Je me sers très-avantageusement, pour les essais de nickel, d'un vase à précipité, en verre de Bohême, qui contient comme élec-

Fig. 5.



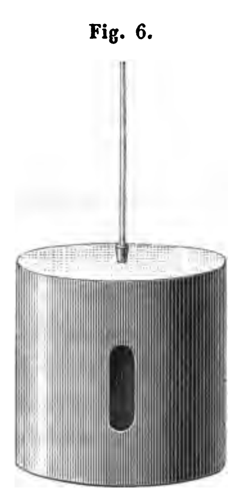
trode négative un cylindre plein de platine, et comme électrode positive un réseau cylindrique de toile de platine. Ces deux électrodes appuient sur le fond du vase, qui, étant profond, contient beaucoup de liquide.

Dans certains cas où j'avais besoin d'une action rapide, le pôle positif se composait, outre ce treillage en platine

qui est à l'extérieur du pôle négatif, d'une spirale de platine intérieure au pôle négatif.

Dans les essais de laiton, où j'avais une quantité de li-

Fig. 6.



quide assez forte, je faisais usage d'un vase (*fig.* 5) et d'un cylindre en platine ouvert aux deux extrémités (*fig.* 6).

I. — MANGANÈSE.

A. *Manganèse seul.* — Si l'on expose à l'action de un ou de deux éléments Bunsen une solution de sulfate, de nitrate ou de chlorure de manganèse, il se forme au pôle positif du bioxyde de ce métal, qui se détache et flotte ou qui se dépose. De temps à autre on soulève les verres pendant les premiers temps de passage du courant, et l'on injecte de l'eau avec une pissette pour détacher les gouttelettes liquides entraînées sur le verre par les bulles de gaz. Si l'on avait un appareil un peu profond ou qu'on voulût simplement préparer du bioxyde de manganèse, on emploierait trois éléments pour avoir une séparation rapide.

Lorsque la liqueur ne renferme qu'une petite quantité de manganèse, on ne fera usage que d'un seul élément.

Quand on a constaté, par l'essai de quelques gouttes de liqueur, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qu'elle ne contient plus de manganèse, on laisse passer le courant pendant une demi-heure encore pour être bien certain que tout l'oxyde est précipité, on décante la liqueur sur un filtre, sans chercher à y faire tomber l'oxyde, et on lave avec soin le creuset, la spirale et le filtre. On place le filtre et la spirale dans le creuset, que l'on sèche et que l'on porte ensuite au rouge vif pour changer le bioxyde en oxyde salin. Il est nécessaire de recommencer la calcination jusqu'à ce que deux pesées consécutives accusent le même poids. Si l'on a pris la tare du creuset et de la spirale ensemble, et qu'on y ajoute le poids de la cendre du filtre, on a les éléments pour calculer le poids du manganèse.

Lorsqu'on opère en liqueur sulfurique, la spirale négative reste intacte, et l'on n'a pas à la calciner dans le creuset. C'est seulement dans une solution nitrique que du bioxyde se fixe sur la spirale. Ce fait est lié à la décomposition de l'acide nitrique sous l'influence du courant : l'acide azotique est attaqué par l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, et se décompose en oxydes inférieurs, puis en ammoniaque. Cette action est rapide, car, après huit heures, une solution d'azotate de manganèse, additionnée de 7 centimètres cubes d'acide azotique, est devenue alcaline. Le dépôt adhérent sur le fil négatif se produit lorsque la liqueur s'affaiblit en acide et devient ammoniacale.

Cette précipitation sur le pôle négatif n'a pas d'inconvénient lorsqu'il s'agit de doser ce métal dans un de ses sels ou dans tout autre produit qui ne contient plus que du manganèse, comme dans un bronze au manganèse où l'on a déterminé le cuivre; il n'en est plus de même si l'on dose le manganèse en présence d'un sel de magnésie ou

d'alumine, parce qu'il arriverait un instant où il n'existerait plus assez d'acide pour tenir ces bases en dissolution, et alors on aurait une surcharge de manganèse.

Dans ces cas, il convient donc d'agir en liqueur sulfurique pour des recherches rigoureuses.

Voici quelques résultats obtenus avec une solution sulfurique de manganèse, dont 10 centimètres cubes représentaient $0^{gr},596$ Mn^3O^4.

I. Avec 1 élément, en six heures :
2^{cc} contenant $0^{gr},119$ ont donné $0^{gr},119$;

II. Avec 2 éléments, en cinq heures :
5^{cc} contenant $0^{gr},298$ ont donné $0^{gr},2985$;

III. Avec 2 éléments, en sept heures :
10^{cc} contenant $0^{gr},596$ ont donné $0^{gr},596$.

La température de l'eau avait oscillé entre 65 et 90 degrés. La solution saline avait été additionnée de 2 à 6 gouttes d'acide sulfurique.

IV. 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate de manganèse, fournissant à la calcination $0^{gr},045$ d'oxyde salin, ont été soumis au courant d'un élément. Après trois heures, la liqueur ne contenait plus de manganèse. La calcination a fourni $0^{gr},045$ d'oxyde Mn^3O^4.

V. 10 centimètres cubes de la même solution ont fourni, en quatre heures, $0^{gr},090$ Mn^3O^4.

J'ai fait quelques expériences avec une pile Marié-Davy dont le zinc avait 14 centimètres de hauteur et 8 centimètres de diamètre.

VI. Liqueur nitrique fournissant à la calcination $0^{gr},080$ de Mn^3O^4. On a obtenu, après quatre heures, $0^{gr},080$.

VII. 10 centimètres cubes d'une liqueur sulfurique ont donné, en sept heures, $0^{gr},600$ d'oxyde salin, et il ne restait pas dans le liquide filtré, comme d'ailleurs dans les essais précédents, une quantité de manganèse égale à $0^{mgr},5$.

Nous verrons plus loin le moyen par lequel on s'en est assuré dans la liqueur soumise au courant, et dans laquelle on n'avait plus de précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On opère généralement à chaud pour diminuer la durée de l'opération, mais elle est tout aussi exacte à la température ordinaire.

VIII. On a exposé le soir, à l'action de deux éléments Bunsen, une solution devant fournir 0gr,344 Mn^3O^4. La pesée a donné ce nombre.

IX. Dans les mêmes conditions, on a déposé 0gr,702 d'oxyde à 0gr,0005 près.

On arrive, par cette méthode, à doser des proportions extrêmement minimes de manganèse. La meilleure manière d'opérer consiste à réduire la liqueur à un faible volume, et à la soumettre à chaud, dans un petit creuset, à l'action de 1 élément Bunsen, Marié-Davy ou Leclanché, après l'avoir acidulée avec 1 à 4 gouttes d'acide sulfurique. Si la solution contient 0gr,0005 Mn^3O^4, le dépôt est très-net, et il apparaît encore avec 0gr,0002, ou même 0gr,0001.

On décèle des quantités plus faibles en soumettant le liquide à 2 éléments Bunsen, à la température ordinaire, dans un verre ou dans une capsule de porcelaine où arrivent deux fils de platine formant les pôles de la pile. On a préparé une liqueur dont chaque centimètre cube fournit par la calcination

0gr,000013 Mn^3O^4.

1 centimètre cube de cette solution, acidulée par 2 gouttes d'acide sulfurique étendu de quelques centimètres cubes d'eau, prend une teinte rose très-nette. La coloration est encore manifeste avec

0gr,0000026 Mn^3O^4,

et elle est perceptible avec

$$0^{gr},0000013 \ Mn^3O^4,$$

qui représente moins de un millionième de gramme du métal.

Ces dernières proportions, fondues avec du carbonate de soude, ne donnent pas une teinte appréciable à la masse refroidie.

C'est par l'emploi comparé de pareilles liqueurs titrées, contenant des quantités très-faibles de manganèse, qu'il m'est possible d'affirmer, dans les essais relatés ci-dessus, qu'ils étaient exacts à $0^{gr},0005$ d'oxyde Mn^3O^4.

B. *Manganèse en présence de divers métaux.* — Ce métal se dose aussi exactement par la pile en présence du cuivre, du zinc et du nickel. On trouvera des détails sur ces points dans les chapitres où l'on traite de ces métaux.

La précipitation se fait sans difficulté lorsque la liqueur contient des sels alcalins, alcalino-terreux et terreux.

X. On a pris $0^{gr},200$ de sulfate d'alumine et une solution de sulfate de manganèse, produisant $0^{gr},247$ Mn^3O^4, acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique. On a obtenu, par l'action de deux éléments, $0^{gr},246$ d'oxyde Mn^3O^4, et la liqueur n'en renfermait pas 1 milligramme.

XI. Même résultat avec $0^{gr},200$ de sulfate de magnésie.

XII. $0^{gr},006$ d'alumine, à l'état d'azotate, ont été mélangés avec 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate de manganèse donnant à la calcination $0^{gr},0005$ d'oxyde. Le creuset était recouvert, après l'action d'un élément, d'un enduit irisé d'oxyde Mn^3O^4, et le liquide décanté ne s'est pas coloré, par fusion, avec le carbonate de soude.

XIII. On a obtenu des résultats aussi concluants avec les mêmes doses de manganèse en présence des sels de potasse, d'ammoniaque, de zinc et de nickel.

XIV. On a ajouté à une solution titrée, représentant $0^{gr},00005$ Mn^3O^4, quelques gouttes de sels de soude, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, et 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique : la

coloration rose s'est montrée comme si le sel de manganèse était pur.

Si dans l'essai du manganèse, en présence d'alumine, de magnésie, etc., on avait, par défaut d'acidité, entraîné une petite quantité de ces bases dans le dépôt d'oxyde de manganèse, on n'aurait qu'à redissoudre celui-ci par quelques gouttes d'acide sulfurique en excès, et à soumettre à la pile de nouveau. Comme cette deuxième liqueur ne renferme qu'une très-faible quantité du sel étranger, l'oxyde de manganèse se précipite à l'état de pureté.

Lorsque la proportion d'oxyde de manganèse précipité est faible, cet oxyde se dépose adhérent sur le creuset, sous forme d'un enduit brun ou irisé.

C. *Manganèse et fer.* — Le manganèse ne se sépare pas par la pile en présence du fer en excès. J'ai fait, dans cette voie, un très-grand nombre de tentatives qui sont restées infructueuses. Je poursuis cette étude en ajoutant à la liqueur divers sels, des acétates notamment, car la séparation facile du manganèse dans les fontes, les aciers et les fers serait très-importante à réaliser.

Soit une liqueur contenant

$$0^{gr},500 \text{ Fe} \quad \text{et} \quad 0^{gr},354 \text{ Mn}^3\text{O}^4 :$$

on observe au pôle positif un dépôt brun vers la surface du liquide, et au pôle négatif une matière noire cristalline; l'un et l'autre sont en très-petite quantité. Dès que le courant cesse, les deux dépôts se redissolvent avec une extrême rapidité.

Voici la théorie de ce phénomène : la matière brune qui se forme sur le creuset à la surface du bain est du bioxyde de manganèse. La substance cristalline du pôle négatif est du fer. Dès que le courant cesse, le fer se dissout dans l'acide, et il en résulte du sulfate de protoxyde de fer qui, réduisant le bioxyde de manganèse, le ramène à l'état de sel de protoxyde. Il se passe donc, dans ces circonstances,

une action identique à celle qui se produit dans l'affinage du verre lorsqu'on y ajoute du bioxyde de manganèse pour peroxyder le silicate de protoxyde de fer.

Ce phénomène n'a lieu d'une manière complète que si, comme dans l'exemple précédent, le fer est prédominant sur le manganèse. Lorsque ces deux métaux sont environ à poids égaux, ou, à plus forte raison, si le manganèse est en excès, le bioxyde se dépose, et le dosage peut être voisin de l'exactitude par suite d'une compensation : il reste un peu de manganèse dans la liqueur, et le bioxyde précipité entraîne un peu de fer. Je ne citerai qu'un exemple, qui montre qu'on arrive, par ce moyen, à déceler de très-petites quantités de manganèse.

XVI. On a soumis à la pile :

1^{cc} d'une liqueur contenant $0^{gr},0004$ Mn^3O^4;
1^{cc} » » $0^{gr},0005$ Fe.

Le bioxyde s'est précipité, et il pesait environ $0^{mgr},5$.

Dans le cas où le fer et le manganèse sont associés dans une matière, le mieux est de précipiter le fer après sa peroxydation par le carbonate de baryte.

XVII. On a pris :

$0^{gr},200$ de fer en solution azotique,
$0^{gr},0004$ Mn^3O^4 à l'état d'azotate dans une liqueur titrée.

On a précipité le fer par le carbonate de baryte, filtré, débarrassé la liqueur de baryte par l'acide sulfurique, filtré de nouveau, évaporé la solution presque à sec, et repris par de l'eau faiblement acidulée d'acide sulfurique; puis on a soumis le liquide au courant de deux éléments : la liqueur a pris une coloration rose très-nette.

Un grand nombre d'essais exécutés en vue de rechercher et de doser le manganèse dans le sang, dans le lait et dans l'urine, par la méthode combinée du carbonate de baryte et de la pile, m'ont donné d'excellents résultats qui sont

publiés dans les bulletins de l'Académie de Médecine et dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (juin 1878).

II. — Plomb.

Les travaux classiques de Becquerel ont montré que les sels de plomb se décomposent par la pile, à la température ordinaire, en plomb métallique, qui se rend au pôle négatif, et en bioxyde de plomb, qui recouvre le pôle positif.

J'ai observé, d'une part, que si l'on opère à chaud en solution nitrique, le plomb métallique disparaît en peu d'instants, et même que le plus souvent il ne se forme pas, tout ce métal étant transporté au pôle positif sous forme de bioxyde; et d'autre part, que si la solution est fortement acide, il ne se précipite pas de plomb, même à froid, sur le pôle négatif : tout le métal est transformé en bioxyde. Ce sont ces dernières conditions que je cherche à réaliser; dès lors, il est à peu près indifférent d'agir soit à froid, soit à chaud. Je préfère cependant placer l'appareil au bain-marie, vers 60 à 90 degrés, pour être certain d'éviter la formation du plomb métallique au début et pour accélérer la réaction.

On n'emploie qu'un élément Bunsen ou Marié-Davy. Pour de petites quantités à déposer, un élément Leclanché suffit, et même est préférable. Lorsque la proportion de plomb n'atteint pas 30 milligrammes, le dépôt étant très-adhérent au platine, on met en communication le pôle positif avec le cône. Si la quantité de plomb est plus considérable, on fait communiquer le creuset avec le pôle positif. On siphonne la liqueur lorsque l'analyse est terminée, sans arrêter le courant, parce que le bioxyde de plomb se dissout sensiblement dans l'acide nitrique de la solution électrolysée. Cette opération se fait très-aisément au moyen d'un siphon fixé dans un flacon et portant un autre tube par lequel on aspire. Le liquide du creuset est

recueilli dans le flacon, et l'on remplit trois ou quatre fois le creuset avec de l'eau, qu'on siphonne dans le flacon par le même système. De cette façon, il ne se dissout pas trace d'oxyde de plomb, et toute la liqueur étant recueillie sans perte peut être utilisée à des dosages ultérieurs.

Le creuset est ensuite séché vers 105 à 120 degrés et pesé. On le reporte dans l'étuve, et on le pèse de nouveau; il est rare que les deux pesées ne soient pas concordantes.

D. *Plomb seul.* — On a, dans ces temps derniers, émis des doutes sur la nature de cet oxyde ainsi précipité, et l'on a contesté que ce fût du bioxyde à l'état de pureté.

Pour m'en assurer, j'ai pesé des quantités très-diverses de plomb, que j'ai données, sans les lui faire connaître, à M. Yver, jeune chimiste à qui revient une grande part dans l'exécution de ce travail. Après avoir obtenu l'oxyde, il l'a envisagé comme du bioxyde, et il l'a ramené, par le calcul, à l'état de plomb métallique. Le poids, déduit du calcul, se confond avec le poids du plomb pesé et soumis à l'essai.

	Plomb donné.	État de la liqueur.	Force électrique.	Temps de l'expérience.	Plomb calculé.
	gr				gr
I...	0,190	peu acide.	1 élém. à chaud	5 heures.	0,1895
II...	0,190	»	1 élém. à froid	»	0,190
III..	0,203	1^{cc} acide azot.	1 élém. à chaud	»	0,203
IV..	0,308	»	»	»	0,3075
V...	0,801	»	»	6 heures.	0,801
VI..	2,0005	6^{cc} acide azot.	1 élém. à froid	nuit ent^{re}	1,9997
VII.	0,011	0^{cc},5 ac. azot.	1 élém. à froid	3 heures.	0,012
VIII.	0,002	très-acide.	1 élém. à chaud	»	0,002

IX. 0^{gr},000025 de plomb dissous dans 20 centimètres cubes laissent apercevoir, par l'action de la pile, un enduit nuageux de bioxyde de plomb sur la paroi du creuset, tandis que cette même liqueur ne fournit rien de sensible avec l'iodure de potassium, et se teinte très-faiblement avec l'hydrogène sulfuré.

Dans ces divers essais, la liqueur ne précipite plus par l'acide sulfhydrique après l'action électrolytique.

E. *Plomb uni à d'autres substances.* — Dans le chapitre où l'on traitera du cuivre, on apprendra à séparer le plomb de ce métal.

Les essais suivants montrent que l'on peut déterminer de petites quantités de plomb en présence des métaux étrangers. L'action était de 2 heures et obtenue avec un élément Bunsen :

Plomb pesé.		Sels étrangers 0gr,200.	État de la liqueur.	Plomb calculé.
	gr			gr
X.....	0,010	Azotate de nickel	q.q. gouttes ac. azot.	0,010
XI.....	0,010	» d'alumine	»	0,0095
XII....	0,050	» de zinc..	»	0,0495
XIII...	0,010	» de chaux	»	0,0095
XIV....	0,010	» de baryte	»	0,0095
XV....	0,0115	» de strontiane	2^{cc} ac. azotique.	0,011
XVI....	0,010	» de magnésie	1^{cc} »	0,010
XVII...	0,0105	» de soude	» »	0,0105
XVIII..	0,010	» de potasse	» »	0,010
XIX....	0,010	Sel de chrome en excès	» »	0,0105
XX....	0,0105	0gr,240 KO, AsO^5	» »	0,0105
XXI...	0,0115	0gr,360 azot. d'urane	» »	0,0113
XXII...	0,013	0gr,475 azotate de cadm.	2^{cc} ac. azot.	0,013
XXIII..	0,010	0gr,010 Fe	1^{cc} »	0,0098
XXIV...	0,0055	0gr,012 Fe	2^{cc} »	0,0058
XXV...	0,0195	0gr,015 Fe (un élém. Leclanché)	2^{cc} »	0,01948

Si la liqueur n'est pas très-acide dans le cas du plomb mélangé au fer, il se sépare au pôle positif du bioxyde de plomb contenant un peu d'oxyde de fer. Il en est de même pour le plomb en présence du cadmium, du strontium et du cobalt.

XXV *bis*.	0,010	0gr,200 azotate de cobalt.....	2^{cc} ac. azot.	0,0103

F. *Plomb et argent.* — La séparation s'opère sans difficulté, parce que l'argent se dépose au pôle négatif.

	Plomb pesé.	Argent dans nitrate d'argent titré.	Acide azotique.	Plomb calculé.	Argent pesé.
	gr	gr		gr	gr
XXVI...	0,200	0,00382	2cc	0,199	0,00385
XXVII..	0,0215	0,019	1cc	0,0213	0,019
XXVIII..	0,0105	0,0241	1cc	0,0108	0,0245
XXIX...	0,0022	0,894	»	0,0020	

Le premier essai a duré quatre heures et les autres deux heures. On opérait à chaud.

On a fait quelques essais sur des sels organiques de plomb; je les résume brièvement.

XXX. De l'acétate de plomb additionné d'acide acétique concentré donne, avec un élément à chaud ou à froid, du bioxyde de plomb au pôle positif et du plomb métallique au pôle négatif. C'est l'expérience primitive de Becquerel.

XXXI. Du formiate de plomb en dissolution dans l'eau chaude donne des traces de bioxyde au pôle positif et du plomb non adhérent au pôle négatif. Il se dégage de nombreuses bulles de gaz contenant de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

XXXII. Si l'on ajoute de l'acide oxalique dans une solution d'azotate de plomb et qu'on la soumette au courant, il ne se dépose pas de bioxyde de plomb. 0gr,011 de plomb ont été dissous dans quelques gouttes d'acide azotique; on ajoute un excès d'acide oxalique et l'on expose la liqueur au courant d'un élément pendant quarante minutes. Le pôle négatif porte un dépôt adhérent et très-beau de plomb métallique pesant 0gr,0105. Les bulles nombreuses qui se dégagent sans cesse rendent difficile une détermination quantitative.

Deux éléments Marié-Davy sont très-convenables pour le dosage du plomb.

	Plomb pesé.	Acide azotique.	Durée de l'expérience.	Plomb calculé.
XXXIII..	0gr,100	2cc	4h vers 80°.	entre 0,0995 et 0,100
XXXIV..	2gr,0025	5cc	nuit entre à froid.	2,0025

Avec deux éléments Bunsen on obtient de mauvais résultats, parce qu'il se porte du plomb non adhérent au pôle négatif.

De même qu'on verra plus loin que j'ai appliqué cette méthode si simple de l'électrolyse à la recherche directe du cuivre dans le vinaigre et dans diverses substances prises à l'intérieur du corps comme aliments ou comme médicaments, j'ai trouvé à son aide du plomb dans deux vins, dans deux échantillons de sous-nitrate de bismuth, dans de l'oxyde d'antimoine et dans de l'oxyde de fer.

On m'apprend qu'hier M. Carnot, ingénieur des mines, a observé la présence du plomb dans un grand nombre d'échantillons de sous-nitrate de bismuth des pharmacies. Je désire par ces mots me laisser le droit de continuer mes recherches dans cette voie.

Je m'occupe également de la précipitation du mercure par la pile. Ce métal se dépose sous l'influence d'un élément Leclanché au pôle négatif, et le cuivre, le zinc, le nickel, les sels alcalins et alcalino-terreux restent dans la liqueur. Quant au plomb et au manganèse, ils se séparent au pôle positif.

J'ai enfin commencé des recherches sur le dosage de l'arsenic dont on trouve ordinairement de faibles proportions dans les laitons et dans le sous-nitrate de bismuth. Il se précipite sous l'influence d'un élément Leclanché, tandis que le cuivre, le nickel, le zinc et les autres métaux qui se portent comme lui au pôle négatif ne se déposent pas dans ces conditions. Le bismuth se précipite au pôle négatif avec un élément Bunsen.

III. — Cuivre.

Le cuivre n'est déterminé par l'électrolyse que dans un petit nombre de circonstances, malgré les publications

très-intéressantes faites sur ce sujet par M. Soret [1], M. Lecoq de Boisbaudran [2], M. le Directeur des travaux chimiques des usines du Mansfeld [3] et M. Herpin, qui démontrent que ce mode de dosage est susceptible d'une très-grande exactitude.

La principale cause de cette résistance est la nécessité reconnue par MM. Lecoq de Boisbaudran et Herpin d'opérer en liqueur sulfurique. En effet, dans la majeure partie des recherches métallurgiques ou légales, la matière est en solution nitrique, et il faut l'évaporer, calciner le résidu avec de l'acide sulfurique : ce qui constitue une opération longue, délicate, parce qu'elle expose à des pertes par projection de matière, et désagréables par les vapeurs âcres qu'elle dégage.

Dans les usines du Mansfeld on opère en liqueur nitrique, mais avec un courant électrique fort qui exige l'emploi de batteries de grandes dimensions, et alors le métal est peu adhérent. Si cette installation est réalisable dans une usine où l'on fait de nombreux essais, elle est trop coûteuse, trop embarrassante pour l'introduire dans un laboratoire ordinaire. L'opération a l'inconvénient, en outre, d'exiger douze heures.

L'emploi de la liqueur sulfurique est beaucoup plus simple. M. Lecoq de Boisbaudran se sert de trois éléments Bunsen faiblement chargés. M. Herpin fait usage d'un seul élément Bunsen chargé dans les conditions ordinaires. Cette manière d'opérer offre l'inconvénient d'une grande lenteur lorsqu'on se propose de faire un dosage rigoureux, parce que les dernières traces se séparent difficilement.

Le procédé que j'emploie diffère des précédents en ce qu'on opère avec autant d'avantages en liqueur nitrique

(1) SORET, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII.

(2) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 469.

(3) Usines du Mansfeld et Herpin. — *Bulletin de la Société d'Encouragement*, novembre 1874.

qu'en liqueur sulfurique, et qu'on fait intervenir une température de 60 à 90 degrés qui permet d'activer la précipitation et d'enlever les dernières traces de cuivre dans la liqueur.

On trouvera aussi la description de quelques essais qui ont été réalisés avec succès dans une liqueur ammoniacale. L'électrolyse peut être appliquée à une solution étendue renfermant de l'acide chlorhydrique et des chlorures, mais il faut employer un courant faible qu'on obtient en éloignant les deux pôles d'un petit élément Bunsen. Le dépôt est mat, peu adhérent, et ce moyen n'est pas à recommander. Lorsque la liqueur est chlorhydrique ou contient de l'eau régale, il faut, soit la ramener à être sulfurique ou nitrique, soit la rendre ammoniacale.

G. *Cuivre seul.* — On évapore presque à sec la solution nitrique ou sulfurique, on la reprend par l'eau et on la soumet à l'action d'un élément Bunsen vers 60 à 90 degrés. Le cuivre se sépare très-rapidement sous forme d'un enduit très-adhérent, d'un beau rouge, que l'expert peut produire dans les débats judiciaires. On obtient rigoureusement le cuivre dissous si l'on a soin (la précaution est nécessaire) de retirer le cône sans arrêter préalablement le courant et de le plonger aussitôt dans l'eau distillée ; puis on le sèche vers 50 à 60 degrés et on le pèse. En opérant ainsi, la liqueur ne se colore pas lorsqu'on y verse du ferrocyanure de potassium.

Voici quelques résultats synthétiques :

	Cuivre introduit.	Détails de l'expérience.	Temps.	Cuivre trouvé.	
	gr		h	gr	
I....	0,005	qq. gout. ac. azot.	1	0,005	Rien par le ferrocyanure dans la liqueur.
II...	0,050	» »		0,050	
III..	0,250	1cc,5 ac. azot.	1.30 m	0,250	
IV...	0,500	2cc »	2	0,4997	
V....	0,700	3cc »	2.30	0,700	
VI...	1,000	4cc »	3.30	0,9995	

En opérant à la température ordinaire, $0^{gr},259$ de cuivre n'étaient pas précipités entièrement après neuf heures.

VII. On a préparé une liqueur titrée dont 25 centimètres cubes contenaient $0^{gr},0001$ de cuivre et on les a soumis à la pile : il s'est déposé sur le cône un voile de cuivre très-net; $0^{gr},00002$ de cuivre s'aperçoivent sans hésitation à la formation d'une légère auréole rouge.

H. *Cuivre en présence de corps étrangers.* — Les synthèses dont l'énumération détaillée suit permettent d'affirmer que la précipitation totale du cuivre réussit en présence de la plupart des corps avec lesquels il peut être mélangé, alors même que le cuivre est en très-petite quantité, et ces substances en forte proportion :

	Cuivre introduit.	Détails de l'expérience.			Cuivre trouvé.
	gr	gr			gr
VIII....	0,005	0,200 Fe un excès d'ac. azot.			0,0045
IX.....	0,005	0,500 Zn 2^{cc} acide azotique, 1 heure			0,005
X.....	0,002	1,500 $CaAzO^6$	»	»	0,002
XI.....	0,020	0,500 $BaAzO^6$ qq. gout. d'ac.		»	0,020
XII....	0,020	0,500 $MgAzO^6$	»	»	0,0205
XIII...	0,020	0,500 $Al^2 3(AzO^6.)$	»	»	0,020
XIV...	0,020	0,500 $NaAzO^6$	»	»	0,0205
XV....	0,021	0,500 $KAzO^6$	»	»	0,021
XVI...	0,013	0,600 Azot. d'urane	»	»	0,013
	0,020	0,500 $NiAzO^6$	»	»	0,020
XVII...	0,002	$PbAzO^6$ en gr. excès	$0^{cc},5$ acide		0,002
XVIII..	0,2005	$0^{gr},0105$ Pb	2^h 30^m		0,201
XIX...	0,0015	2^{gr},Pb	la nuit ent. à froid		0,0015
XX....	0,013	0,600 $CdAzO^6$	1 heure à chaud		0,013
XX *bis*.	0;104	0,400 borate de soude	2 heures à chaud		0,1035

On peut également doser une forte proportion de cuivre en présence d'une petite quantité de corps étrangers.

	gr	gr	gr
XXI...	0,2005	0,0105 Pb	0,201
XXII..	0,200	0,010 azot. d'urane	0,200
XXIII.	0,3005	traces de cadmium	0,300

I. *Cuivre et plomb.* — On met en communication le cône avec le pôle négatif; le cuivre seul s'y porte. Quant au plomb, il se dépose sur le creuset et on le sépare de la liqueur comme il a été dit (*voir* p. 519, *Analyse des bronzes et laitons*).

Plomb introduit.	Cuivre introduit.	Acidité.	Temps.	Plomb trouvé.	Cuivre trouvé.
gr	gr		h m	gr	gr
0,200	0,100	1^{cc} AzO^6H	4.30 à chaud	0,19925	0,100
0,002	1,000	excès	4.30 à chaud	0,0021	0,9995
2,0005	0,0015	6^{cc}	toute la nuit	1,9998	0,0015

J. *Cuivre et manganèse.* — On soumet d'abord la liqueur à l'action d'un élément; le cuivre se dépose sur le cône négatif et des flocons de bioxyde de manganèse flottent dans la liqueur et se déposent sur le creuset. Lorsque le cuivre est entièrement précipité, on injecte sur le cône de l'eau distillée qui enlève sans difficulté la totalité des flocons de bioxyde, ainsi que la liqueur contenant du manganèse, puis on continue le courant avec deux éléments. Le dosage du cuivre est rigoureux. Pour celui du manganèse, on se reportera aux précautions indiquées (p. 513).

	Matières employées.		Matières obtenues.	
	gr	gr	gr	gr
XXIV..	0,500 Cu	0,430 Mn^2O^4	0,4995 Cu	0,4295 Mn^2O^4
	0,200 Cu	0,750 Mn^3O^4	0,1995 à 0^{gr},200	0,7492

K. *Cuivre en présence du fer.* — Le dosage du cuivre présente une difficulté dont il faut être averti, surtout quand on opère en liqueur nitrique. Si l'on maintient très-longtemps au voisinage de 100 degrés la température du bain-marie, la liqueur brunit et dépose sur le cône avec le

cuivre des hydrates ou des sous-sels de fer qui se détachent difficilement ou même imparfaitement, et le cuivre présente une surcharge dont on est averti par la teinte brune du dépôt, ou par des plaques foncées qu'on aperçoit de côté et d'autre sur le cuivre.

On évitera ce danger en ne chauffant pas le bain au-dessus de 70 degrés.

	Matières employées.		Détails de l'expérience.		Matière obtenue.
	gr	gr	cc	h	gr
XXX...	0,1005 Cu	0,020 Fe	1 AzO^6H	2	0,1003
XXVI...	0,100 Cu	0,100 Fe	2 »	2	0,100
XXVII..	0,1025 Cu	0,500 Fe	4 »	2	0,102

Cet accident est beaucoup moins à redouter en liqueur sulfurique.

XXVII $0^{gr},268$ Cu $2^{gr},500$ $FeSO^4 + 7HO$ 2^h $0^{gr},268$

On a encore résolu cette difficulté en ajoutant à la liqueur un grand excès d'ammoniaque et en soumettant à l'action de la pile la solution bleue tenant l'oxyde de fer en suspension.

XXIX. On a pesé $0^{gr},095$ Cu et $0^{gr},500$ Fe, on les a dissous dans l'acide azotique, on a sursaturé la liqueur par l'ammoniaque, et on l'a abondonnée toute une nuit à l'action d'un élément. Le lendemain le cuivre était rigoureusement précipité et pesait $0^{gr},095$.

XXX. $0^{gr},946$ de cuivre seul ont été précipités exactement dans les mêmes circonstances.

$0^{gr},500$ de cuivre ont été précipités exactement en six ou sept heures.

On réaliserait la séparation du cuivre en liqueur ammoniacale beaucoup plus rapidement avec deux éléments Bunsen : $0^{gr},500$ ont été précipités en quarante minutes, et 1 gramme en une heure. Seulement le dépôt est brun, au lieu de présenter la belle teinte rouge du cuivre, et il se

trouve des points où l'adhérence est faible, de sorte qu'il est à craindre que pendant la dessiccation il ne se détache de la poudre métallique.

La présence d'un grand excès de sels ammoniacaux ne paraît pas retarder l'action.

Le cuivre peut être également précipité avec exactitude dans une liqueur ammoniacale avec un élément en présence du zinc.

XXXI. $0^{gr},950$ Cu ont été précipités sans qu'il en restât dans la liqueur.

L. *Cuivre et argent.* — Si l'argent est en proportion notable, on commence par le précipiter à l'état de chlorure en suivant la méthode ordinaire, puis on sursature la liqueur par l'ammoniaque, et on la soumet en cet état au courant d'un élément Bunsen, comme il vient d'être dit dans le paragraphe précédent.

Si l'argent se trouve en faible proportion dans la liqueur, — s'il ne dépasse pas $0^{gr},010$, — on peut le précipiter par la pile sans toucher au cuivre en employant un seul élément Lechanché petit modèle. L'argent déposé sur le cône négatif est pesé ; le cône est passé à l'acide nitrique et reporté dans le bain électrolysé cette fois par un élément Bunsen qui précipitera le cuivre. Cette méthode peut être employée avec succès pour l'essai des cuivres argentifères.

M. On peut déterminer le cuivre dans des liqueurs autres que nitriques, sulfuriques, chlorhydriques ou ammoniacales.

1° *Acide acétique.* — $0^{gr},494$ d'acétate de cuivre additionnés de quelques gouttes d'acide acétique ont été soumis au courant de un élément à chaud pendant trois heures. Le cuivre s'est déposé très-beau, très-adhérent.

XXXII..	Résultat pratique...	$0^{gr},158$	Pas de cuivre dans la
	» théorique	$0^{gr},1575$	liqueur théorique.

Recherche du cuivre dans les vinaigres commerciaux. — L'attention a été récemment appelée par M. Pasteur sur la présence du cuivre dans les conserves de légumes remarquables par l'intensité de leur teinte verte.

Ayant eu l'occasion de faire dans ces temps derniers des observations du même ordre sur un produit alimentaire de consommation journalière, le vinaigre, j'ai appliqué à la recherche du cuivre le procédé électrolytique dont nous venons de parler.

Le premier vinaigre sur lequel ont porté mes essais m'avait été envoyé de l'est de la France, afin d'en faire l'analyse complète, parce que l'on supposait qu'il renfermait des substances toxiques. Après m'être assuré que le plomb ne s'y rencontrait pas, je recherchai le cuivre, et, comme un premier examen ne laissait pas de doute sur sa présence, je m'attachai à le doser avec soin, et je constatai que ce vinaigre en contenait de 27 à 30 milligrammes par litre, soit environ 90 milligrammes d'acétate de ce métal.

Comme, à ma connaissance du moins, on n'a pas signalé la présence du cuivre dans les vinaigres d'alcool ou de vin, et que l'on conseille même, pour reconnaître si du vinaigre ne renferme pas de l'acide acétique obtenu par distillation des acétates de cuivre, de rechercher dans le liquide la présence de ce métal, parce qu'il est le plus souvent entraîné de petites quantités d'acétate de cuivre dans la distillation de ces sels, je fis prendre du vinaigre chez douze débitants de Paris, habitant des quartiers différents, et j'obtins les résultats suivants :

Dans trois d'eux, il n'existait pas de cuivre.

Dans deux, il n'y en avait que des traces.

Dans les sept autres, il s'en trouvait une proportion variant de 5 milligrammes à 15 milligrammes par litre.

Tous ces vinaigres étaient vendus sous la désignation de vinaigres de vin ou d'alcool ; l'analyse m'a montré qu'un des échantillons cuivreux était du vinaigre de vin et le nom

du fournisseur m'a prouvé pour deux autres qu'ils étaient formés de vinaigre d'alcool.

Je m'adressai directement au fabricant de vinaigre d'alcool, de la maison duquel sortait un des vinaigres cuivreux, et je pris moi-même des échantillons au sortir des foudres dans lesquels il est soutiré pour la livraison au détail : l'analyse n'y décela pas traces de cuivre.

Des renseignements que j'ai pris chez divers marchands en détail il résulte que le cuivre qui se trouve dans certains vinaigres provient de la mauvaise volonté ou de la négligence des débitants, qui contreviennent aux règlements de police en substituant des robinets de cuivre aux cannelles en bois, et des entonnoirs en étain, munis de douille en cuivre, aux entonnoirs en bois ou en gutta-percha.

L'essai suivant démontre la rapidité avec laquelle le vinaigre attaque le cuivre. On a introduit 4 litres de ce liquide dans un flacon en verre muni d'un très-petit robinet en laiton; puis, après avoir mouillé l'intérieur du robinet en faisant couler quelques gouttes de vinaigre, on a soutiré le liquide après deux jours : les premières portions écoulées renfermaient 20 milligrammes de cuivre par litre, et le reste en contenait 15 milligrammes. La liqueur a été versée plusieurs fois dans le flacon et soutirée : après douze jours, on y a constaté 60 milligrammes de cuivre par litre.

Ce métal a été signalé depuis longtemps dans certains condiments préparés au vinaigre, et l'on attribue exclusivement sa présence aux vases dans lesquels on les fabrique. L'origine doit en être souvent le vinaigre où ils sont conservés dans des bocaux en verre. Ainsi des cornichons ne contenant pas de cuivre ont été tenus immergés pendant huit jours dans du vinaigre cuivreux : au bout de ce temps, les cornichons renfermaient 10 centigrammes de cuivre par kilogramme, tandis que le vinaigre n'en contenait que

4 centigrammes ; par conséquent, le cuivre s'est séparé du liquide où il était en dissolution pour se fixer à l'état insoluble sur certains principes organiques. Le cuivre provenait donc, non pas de la préparation, mais du mode de conservation des cornichons, et le fabricant peut, dans certains cas, ne pas être répréhensible lorsqu'on trouve du cuivre dans ses produits.

Pour doser le cuivre dans le vinaigre ou dans un liquide analogue, il est inutile de l'évaporer à sec et d'incinérer le résidu pour le reprendre ensuite par de l'eau acide. Au début de ces essais, je soumettais directement le vinaigre à la pile, et si, ce qui est fréquent, le dépôt était noirâtre, je le dissolvais sur la lame de platine avec quelques gouttes d'acide nitrique, puis, après avoir évaporé cette liqueur, je redissolvais le résidu dans l'eau, et j'exposais la solution nouvelle au courant qui précipite le cuivre à l'état de pureté. J'ai reconnu ensuite que ce double traitement était inutile, si l'on a soin d'ajouter au vinaigre quelques gouttes d'acide nitrique avant de le soumettre à la pile. Le cuivre se dépose adhérent, avec sa couleur caractéristique, et l'opération complète exige une demi-heure au plus en opérant sur 75 à 100 centimètres cubes de vinaigre. L'opération réussit tout aussi bien avec le vin, la bière, le cidre, l'eau-de-vie, l'eau sucrée, etc.

2° *Acide phosphorique.* — Du phosphate de cuivre a été dissous par l'acide azotique, puis soumis au courant d'un élément à chaud pendant une heure. Le cuivre pesait $0^{gr},024$.

Du phosphate de cuivre a été dissous dans l'acide phosphorique étendu. Le cuivre pesait $0^{gr},026$.

Le métal était très-beau et très-adhérent, et les liqueurs ne se coloraient pas en présence du ferrocyanure. L'acide phosphorique est ensuite dosé dans les liqueurs sans difficulté.

3° *Acide tartrique.* — Du tartrate de cuivre a été dis-

sous dans quelques gouttes d'acide azotique et soumis au courant d'un élément pendant une heure environ. Le cuivre très-net pesait $0^{gr},020$, et la liqueur ne donnait rien par le ferrocyanure.

N. Le dosage du cuivre est très-exact avec deux éléments Marié-Davy :

	Cuivre employé.	Temps.	Détails de l'expérience.	Cuivre trouvé.
	gr	h m		gr
XXXII..	0,004	0.20	2 élém. de 70 à 85°	0,004
XXXIII.	0,1033	1.30	»	0,103
XXXIV.	0,251	»	»	0,2507
XXXV..	0,502	2.15	»	0,5015
XXXVI.	0,751	3.30	»	0,7507

Un seul dosage a été fait avec la pile au bichromate de potasse : le résultat a été bon, la liqueur était ammoniacale.

Cuivre employé.	Cuivre trouvé.	
$1^{gr},002$	$1^{gr},0015$	A froid toute la nuit.

IV. — ZINC.

P. *Zinc seul.* — Lorsqu'on soumet au courant de deux éléments Bunsen une liqueur tenant du zinc en dissolution dans l'acide azotique, puis rendue ammoniacale, il se forme au pôle négatif un dépôt de zinc métallique qui se détache en fragments lorsqu'il est un peu abondant. Ce n'est qu'avec une proportion très-faible de zinc qu'on peut espérer faire un bon dosage.

I. $0^{gr},010$ de zinc ont été dissous comme je viens de le dire et soumis à la pile. On a obtenu sur le cône négatif $0^{gr},010$ de zinc, et la liqueur ne précipitait pas par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Si l'on soumet à l'action des deux éléments la liqueur ni-

trique sans la sursaturer par l'ammoniaque, il ne se forme pas de dépôt dans le cas où la liqueur est très-acide, et on l'obtient au bout d'un certain temps, qui est variable, lorsque la solution est peu acide. On arrive aussi, dans ces conditions, à des déterminations exactes si la proportion de zinc est faible.

	Zinc employé.	Acidité.	Conditions de l'expérience.	Zinc trouvé.
	gr			gr
II.	0,020	4 à 5 gouttes AzO^6H	2 élém. à froid	0,021
III.	0,0225	»	»	0,023
IV.	0,020	»	2 élém. à chaud	0,020

Le dosage du zinc, dans ces conditions, n'est donc possible que sur des poids très-faibles, et il n'est pas pratique, par suite de l'irrégularité et de la lenteur du dépôt. J'ai été fort longtemps avant de me rendre compte de leur cause, qui est cependant fort simple. L'hydrogène produit dans la solution nitrique soumise à l'électrolyse commence par réduire l'acide azotique libre ou combiné, et le zinc n'est mis en liberté que quand tout l'acide azotique est décomposé; de telle sorte que l'on retombe sur le dosage en liqueur ammoniacale, qui fournit du métal à l'état de mousse non adhérente.

Il faut donc nécessairement renoncer, pour le dosage du zinc, à l'emploi de liqueur ammoniacale ou nitrique.

On obtient, au contraire, des résultats d'une grande rigueur et un métal très-adhérent lorsqu'on électrolyse des solutions sulfuriques, et voici la manière dont il convient d'opérer :

On dissout le zinc dans l'acide azotique, on évapore la liqueur avec un excès d'acide sulfurique, de façon à chasser l'acide azotique; on sature par l'ammoniaque, et, après avoir ajouté au liquide environ 5 grammes de sulfate d'ammoniaque, on l'acidule par 3 à 5 ou 6 gouttes d'acide sulfurique.

Cette solution est soumise à l'électrolyse avec deux éléments Bunsen. Le zinc se dépose aussitôt très-adhérent, d'un blanc bleuâtre. Pour que l'opération réussisse parfaitement, il faut ajouter encore vers le milieu de l'électrolyse 4 à 5 grammes de sulfate d'ammoniaque.

On peut agir à la température ordinaire en entourant le creuset d'eau froide, ou laisser la température s'élever naturellement par l'action du courant; mais il ne faut pas échauffer la liqueur comme pour la détermination du manganèse, du plomb et du cuivre.

Il est nécessaire, lorsque la quantité de zinc à déposer est un peu forte ou lorsqu'on fait des dosages rigoureux, de saturer par l'ammoniaque la liqueur qui a fourni le zinc, de l'aciduler par 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique et de la soumettre au courant une seconde fois pendant une demi-heure à une heure.

Voici quelques résultats synthétiques pris parmi un fort grand nombre, car nous avons eu la plus grande peine à déterminer les conditions de réussite certaine du dosage du zinc.

Électrolyse dans un vase refroidi.

	Zinc introduit.	Durée de la 1re expérience.	Zinc trouvé.	Zinc déposé dans la 2e électrolyse.	État de la liqueur après.
	gr		gr		
V.....	0,055	5 heures.	0,055	rien	Rien par le sulfhydrate d'ammoniaque.
VI.....	0,101	»	0,1015	»	
VII....	0,120	»	0,1205	»	
VIII...	0,161	»	0,161	»	
IX....	0,115	4 heures.	0,1135	0,001	»
X.....	0,113	»	0,1115	0,001	»
XI....	0,1505	»	0,1445	0,0055	»

Quand on abandonne l'opération à elle-même pendan la nuit, il arrive quelquefois, le sulfate d'ammoniaque manquant et l'acide sulfurique étant en trop grande

abondance dans la liqueur, que le dépôt s'opère mal et disparaît par places. On peut obtenir cependant de bons résultats.

	Zinc introduit.	Temps de la 1re électrolyse.	Zinc trouvé.	Zinc déposé pendant la 2e électrolyse.	État de la liqueur après.
	gr		gr		
XII...	0,1095	la nuit.	0,109	»	Rien par le
XIII..	0,1725	»	0,1725	»	sulfhydrate.
XIV...	0,164	»	0,1635	0,005	»
XV....	0,163	»	0,162	0,001	»
		Électrolyse dans un vase non refroidi.			
XVI...	0,007	2 heures.	0,007	rien.	»
XVII..	0,107	3 à 4 heures.	0,1073	»	»
XVIII.	0,1117	3 heures.	0,109	0,002	»
XIX...	0,131	»	0,1305	0,0005	»
XX...	0,262	»	0,260	0,0015	»
XXI...	0,4185	5 heures.	0,4187	0,0005	»
XXII..	0,7385	»	0,7365	0,002	»
XXIII..	1,2275	4 heures.	1,223	0,004	»

Dans la Communication que j'ai faite sur ce sujet à l'Académie des Sciences (séance du 23 juillet 1877, t. VIII, p. 226), j'ai annoncé que ce dosage du zinc pouvait s'opérer en solution sulfatée, acidulée par l'acide acétique. J'ai reçu, depuis cette époque, un travail de MM. Parodi et Mascazzini qui recommandent cette méthode sans donner de détails sur la manière d'opérer. J'y ai renoncé, parce qu'elle est plus lente et qu'elle est d'une exécution plus difficile.

L'acide acétique se décomposant, ainsi que l'acétate d'ammoniaque qui s'est formé par la saturation de l'ammoniaque, la liqueur s'enrichit en ammoniaque qui, ne rencontrant pas une quantité d'acide sulfurique suffisante pour la saturer, rend la liqueur alcaline, et le dépôt cesse d'être adhérent. Si, pour une raison quelconque,

on se trouve agir en liquide acétique, on évitera cet inconvénient grave en saturant la liqueur presque complétement par l'acide sulfurique, avant de l'aciduler par l'acide acétique, et en y ajoutant du sulfate d'ammoniaque. Mais on comprendra qu'il est plus simple et plus rationnel d'opérer en solution sulfurique. Néanmoins, voici quelques résultats obtenus dans des liqueurs où, le zinc étant à l'état de sulfate, on a acidulé par l'acide acétique :

	Zinc employé.	Temps de l'opération.	Acidité.	1er dépôt.	2e dépôt.
	gr			gr	
XXIV..	0,006	2 heures.	2^{cc} acide acétique.	0,0055	rien.
XXV...	0,020	»	acide acétique en excès.	0,020	
XXVI..	0,076	»	» »	0,074	0,0015

Q. *Séparation du zinc des autres métaux. Zinc et argent.* — Si, comme dans certains produits de métallurgie et d'affinage de l'argent, on avait du zinc contenant moins de $0^{gr},010$ d'argent dans la prise d'essai, on pourrait le séparer en soumettant la liqueur à l'action d'un élément Leclanché. L'argent se dépose seul sur le cône négatif.

Zinc et cuivre. — On fait passer le courant d'un élément Bunsen dans la solution sulfurique, nitrique ou même ammoniacale. Le cuivre se dépose seul sur le pôle négatif. On rend alors la liqueur sulfurique, si elle ne l'est pas, en opérant comme il a été dit plus haut, et l'on dose le zinc avec deux éléments.

Zinc et plomb. — Dans la solution nitrique on sépare le plomb comme on l'a recommandé ci-dessus, avec un élément Leclanché ou Bunsen, et l'on dose le zinc dans la liqueur rendue sulfurique (p. 535).

Zinc et fer. — Il est indispensable de commencer par enlever le fer de la liqueur en le précipitant par l'ammoniaque ; on dose ensuite le zinc par la pile.

Zinc et manganèse. — On fait passer le courant de deux

éléments Bunsen dans la liqueur sulfurique des deux métaux préparés dans les conditions nécessaires pour y opérer le dosage du zinc (p. 535).

Le zinc se dépose seul au pôle négatif, il est très-adhérent. Le bioxyde de manganèse se sépare à l'autre pôle sous forme de flocons non adhérents, à moins que la dose de manganèse ne soit très-faible. Quand l'opération est terminée, on retire le cône comme on doit toujours le faire, sans arrêter préalablement le courant, on le lave bien et on le pèse après dessiccation. (Pour la détermination du manganèse *voir* p. 512)

XXVII. On a pris $0^{gr},1053$ de zinc associé à du manganèse en excès, on a obtenu $0^{gr},105$ Zn.

XXVIII. $0^{gr},0935$ ont fourni $0^{gr},093$.

Zinc et magnésie. — Le dosage du zinc réussit bien en ajoutant quelques gouttes d'acide de plus dans la liqueur.

XXIX. $0^{gr},125$ Zn, mélangés à $0^{gr},200$ Mg SO^4, ont fourni $0^{gr},1255$ Zn.

XXX. $0^{gr},045$, Zn mélangés à $0^{gr},200$ Mg SO^4 ont donné $0^{gr},045$ Zn, et il ne reste pas de zinc dans la liqueur.

Si le dépôt de zinc contenait un peu de magnésie, on le dissoudrait dans quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on recommencerait la précipitation du zinc en présence du sulfate d'ammoniaque.

Zinc et sels alcalins. — Les sels alcalins ne gênent pas la précipitation du zinc.

XXXI. $0^{gr},0615$ Zn, additionnés de 5 grammes de sulfate alcalin, ont donné $0^{gr},062$ Zn.

En appliquant les données précédentes, on arrive sans difficulté à déterminer la composition des laitons et des bronzes par cette méthode.

V. — Laitons.

R. L'alliage est dissous dans l'acide nitrique; on chasse la majeure partie de l'acide par la chaleur et l'on expose la liqueur étendue au courant d'un élément Bunsen vers 70 degrés (p. 525).

Le cuivre se sépare seul au pôle négatif, et le plomb se dépose au pôle positif. Lorsque le cuivre est entièrement précipité, on retire le cône, on le lave, on le sèche et on le pèse.

On intervertit les pôles, de manière que le pôle positif soit le cône sur lequel s'était porté précédemment le cuivre qu'on en a enlevé par l'acide nitrique (p. 519). (Si l'on était pressé, on ferait usage de deux cônes, et l'on pourrait ainsi avoir le plomb peu d'instants après le cuivre). On ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'acide azotique et l'on fait passer le courant d'un élément Bunsen ou mieux d'un élément Leclanché. Le plomb, qui s'était déposé sur le creuset, est transporté sur le cône. On lave, on retire celui-ci et du poids de bioxyde de plomb on déduit le poids du plomb en le multipliant par 0,8661.

Le fer ne s'est pas déposé, parce que l'on avait eu soin d'aciduler fortement le liquide. On précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque et on le dose par les méthodes ordinaires. Le poids d'oxyde de fer multiplié par 0,70 donne le fer métallique.

La liqueur est évaporée à sec; le résidu est arrosé d'acide sulfurique, chauffé pour chasser l'acide et changer l'azotate en sulfate. On sursature par l'ammoniaque et, après avoir ajouté à la solution 5 grammes environ de sulfate d'ammoniaque, et 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique en excès, on la soumet au courant de deux éléments Bunsen. Au bout de deux heures on met encore 5 grammes de cristaux de sel ammoniacal dans la liqueur et l'on arrête l'opération après quatre ou cinq heures. Je fais cette opération dans le

gobelet décrit [p. 511. (*fig*. 5)]. Un grand creuset servirait aussi bien. On refait passer le courant dans la liqueur pendant une demi-heure pour s'assurer que tout le zinc est précipité ou pour en recueillir les dernières traces.

Voici quelques résultats :

Ces dosages, préparés par moi, ont tous été faits par M. Yver qui ignorait la quantité des métaux introduits :

		Poids des métaux donné	Poids des métaux trouvé 1re analyse.	2e analyse.
XXXI.	Cu.......	0gr,220	0gr,220	0gr,2203
	Fe.......	0,005	0,005	0,0048
	Zn.......	0,111	0,1105	0,1117
XXXII.	Cu.......	0gr,3585	0gr,359	
	Fe.......	0,005	0,007	
	Pb.......	0,0295	0,0298	
	Zn......	0,160	0,1595	
XXXIII.	Cu......	0gr,3615	0gr,3617	
	Fe......	0,0135	0,0145	
	Pb......	0,0255	0,0255	
	Zn......	0,152	0,1515	
XXXIV.	Cu......	0gr,506	0gr,506	
	Fe......	0,0215	0,022	
	Pb......	0,0335	0,034	
	Zn......	0,4125	0,412	

On avait, pour ce dernier dosage de zinc, formé avec la liqueur 200 centimètres cubes dont on avait pris seulement 50 centimètres cubes ; on a obtenu 0gr,103. Aujourd'hui nous opérons sur la moitié ou même sur la totalité.

VI. — Bronzes.

S. L'essai s'exécute comme celui des laitons. On en prend 4 à 8 grammes suivant leur composition. On les attaque

par l'acide azotique et l'on dose l'acide métastannique avec les précautions ordinaires.

La liqueur filtrée est recueillie dans une fiole de 200 centimètres cubes et l'on y dose les autres métaux, en opérant sur 40 ou 50 centimètres cubes, comme on l'a dit plus haut pour le laiton.

		Poids des métaux donné.		Poids des métaux trouvé.
		gr		gr
XXXV.	Sn.......	0,1695	Sn......	0,1703
	Cu.......	3,863	Cu......	3,8625
	Zn.......	0,0595	Zn......	0,060
	Pb.......	0,110	Pb......	0,111

			I.	II.
		gr	gr	gr
XXXVI.	Sn.....	0,160	0,1605	0,1605
	Cu.....	3,780	3,780	3,780
	Pb.....	0,015	0,0152	0,1515
	Zn.....	0,040	0,040	0,040

Analyse du bronze de la Monnaie :

		gr	
XXXVII.	Sn.....	3,726	
	Cu.....	94,280	argent (traces)
	Pb.....	0,318	
	Fe.....	traces	
	Zn.....	1,780	
		100,104	

VII. — Nickel.

T. Nous avons eu l'occasion de faire un grand nombre d'analyses du minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie, soit pour MM. Christofle et Cie, soit pour la Banque ou la Compagnie foncière de la Nouvelle-Calédonie.

Nous avons d'abord fait usage de la méthode électrolytique, telle qu'elle est employée aux usines de Mansfeld et

de la maison Christofle, mais nous avons reconnu qu'elle présente un inconvénient lorsque (et c'est le cas pour les minerais de la Nouvelle-Calédonie) le nickel est associé au magnésium et au manganèse.

Au lieu d'opérer en liqueur ammoniacale, on fait l'électrolyse, avec deux éléments Bunsen, en solution légèrement acidulée par l'acide sulfurique et vers 60 à 80 degrés de température.

I. On a pris une liqueur renfermant $0^{gr},1048$ de nickel.

On a obtenu par la pile $0^{gr},105$ après deux heures de courant.

Il ne reste pas de nickel dans la liqueur. Néanmoins, il est toujours prudent, comme dans le cas du zinc, de soumettre une seconde fois le liquide à l'action du courant.

Nickel et cuivre. — La matière soumise à l'action d'un seul élément Bunsen ne donne qu'un dépôt de cuivre, soit en liqueur nitrique, soit en liqueur sulfurique (p. 525). Le liquide électrolysé renferme tout le nickel qu'on précipite soit en solution ammoniacale, soit en solution faiblement acide.

Nickel et plomb. — On détermine le plomb dans la liqueur azotique (*voir* p. 519) au moyen d'un élément Leclanché, puis on dose le nickel.

Nickel et manganèse. — Il faut opérer en liqueur sulfurique et faire agir deux éléments. Le nickel se porte seul au pôle négatif et, lorsqu'il est complétement précipité, on enlève le cône et on le pèse après lavage au-dessus du creuset. On continue l'action pour terminer le dépôt du manganèse s'il était en proportion assez forte, ce qui n'est pas le cas dans les minerais de nickel, pour qu'il ne fût pas entièrement formé.

II. Dans un essai on a employé $0^{gr},104$ Ni et une quantité de manganèse correspondant à $0^{gr},247\ Mn^3O^4$.

Après trois heures, on a trouvé Ni $= 0,104$ et après six heures $0^{gr},246\ Mn^3O^4$.

Nickel et magnésie. — La séparation se fait exactement en liqueur sulfurique.

III. On a opéré sur $0^{gr},154$ nickel et $0^{gr},200$ sulfate de magnésie. La liqueur a été acidulée par 4 à 6 gouttes d'acide sulfurique et soumise pendant deux heures au courant de deux éléments vers 70 à 80 degrés.

On a obtenu $0^{gr},154$ nickel, et la liqueur ne se colorait pas par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ces recherches ont exigé un travail extrêmement considérable, que mes occupations m'empêchaient d'exécuter seul, et, si elles ont été menées à bonne fin, c'est grâce au labeur et à la sagacité de M. Yver, jeune chimiste attaché au laboratoire du Ministère de l'Agriculture et du Commerce, où elles ont été poursuivies depuis deux ans.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE INTRACELLULAIRE DES VÉGÉTAUX;

Par M. A. MÜNTZ.

Dans une série de Notes intéressantes [1], MM. Lechartier et Bellamy ont montré que des fruits, des racines et des feuilles, soustraits à l'action de l'oxygène, devenaient le siége d'une fermentation alcoolique caractérisée par un dégagement d'acide carbonique accompagné de production d'alcool, sans que l'on pût constater dans leurs tissus l'apparition de levûre alcoolique.

On pouvait voir dans ces résultats curieux la confirma-

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 336.

tion des prévisions exprimées par M. Pasteur, dès 1861, dans le *Bulletin de la Société chimique* (1).

M. Pasteur avait déduit de certaines vues sur les causes de la fermentation que, si des plantes pouvaient continuer à vivre à l'abri de l'air, dans une atmosphère de gaz acide carbonique, elles deviendraient alors des ferments pour les matières sucrées, c'est-à-dire qu'elles se comporteraient comme la levûre de bière. MM. Lechartier et Bellamy, à la suite de nouvelles recherches, admettent aujourd'hui cette manière de voir que M. Pasteur avait, du reste, appuyée en répétant, sur des grappes de raisin, les expériences de ces savants, avec cette différence qu'il leur donnait une durée très-courte (2). Des expériences, faites sur des champignons soustraits à l'action de l'oxygène, me conduisirent à un résultat analogue (3).

Toutefois, cette interprétation donnée aux expériences dont il vient d'être parlé souleva des contradictions, et M. Fremy (4) crut devoir attribuer le phénomène observé à de la levûre de bière formée dans les tissus, faisant rentrer ainsi ce phénomène dans le cas d'une fermentation alcoolique normale.

Pour lever tous les doutes et pour déterminer certaines conditions de cette fermentation alcoolique, de nouvelles recherches m'ont paru nécessaires : elles forment l'objet de ce travail. Je n'ai pas eu seulement pour but de constater s'il y avait production d'alcool dans les tissus végétaux soustraits à l'influence de l'oxygène, mais surtout si cette action pouvait se produire dans la *cellule vivante*. Pour cette dernière question, M. Gayon (5) était déjà ar-

(1) *Études sur la bière*, p. 255.
(2) *Ibid.*, p. 260.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 56.
(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII p. 180.
(5) *Ibid.*

rivé à un résultat affirmatif. Ce savant, répétant les expériences de MM. Lechartier et Bellamy, avait vu la fermentation alcoolique s'arrêter lorsqu'on mettait les fruits en présence de substances antiseptiques, qui, comme on sait, entravent ou même annihilent les manifestations vitales. Mais je me suis attaché à opérer dans des conditions différentes de celles où s'étaient placés les expérimentateurs qui m'avaient précédé.

En m'appuyant sur certaines expériences de de Saussure [1] et de M. Boussingault [2] sur les effets nuisibles de l'acide carbonique peu dilué dans la végétation, j'ai cru devoir rejeter l'emploi de ce gaz et lui préférer l'azote, comme plus inerte. Mais la principale innovation de mes essais consiste à ne pas opérer, comme on l'avait fait avant moi, sur des parties détachées d'une plante : fruit, racine, feuilles. Ces organes n'étaient pas dans les conditions normales de la vie. J'ai opéré sur le végétal entier, en pleine végétation, non arraché du sol dans lequel il s'était développé et encore apte, l'expérience étant terminée, à reprendre ses fonctions ordinaires au contact de l'oxygène atmosphérique. Je me suis appliqué, en outre, à restreindre la durée de mes expériences, afin de donner plus de netteté aux phénomènes observés et aussi afin d'éviter l'asphyxie des plantes, c'est-à-dire la cessation de vie par l'absence trop prolongée de l'oxygène [3].

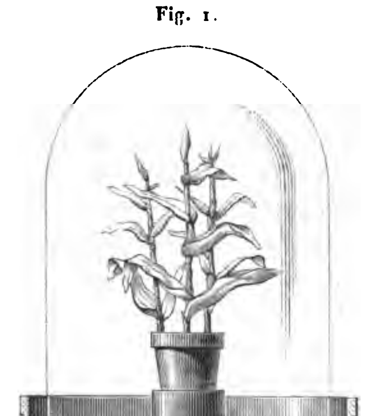
Le gaz dans lequel on a fait végéter les plantes est l'azote, gaz inerte par excellence; il a été préparé en absorbant l'oxygène et l'acide carbonique de l'air au moyen de l'acide pyrogallique et de la potasse. Le végétal soumis à l'expérience, développé dans la terre contenue dans un pot de fleurs, était placé sous une grande cloche renversée sur

---

(1) *Recherches chimiques sur la végétation*, p. 31.
(2) *Agronomie*, t. IV, p. 329.
(3) *Ibid.*, p. 31.

un cristallisoir d'un diamètre plus grand, dans lequel on versait une quantité plus que suffisante d'une dissolution d'acide pyrogallique additionnée de potasse. On avait soin qu'aucune partie du végétal ne touchât les parois de la cloche (*fig.* 1). L'acide pyrogallique qu'on a employé pro-

Fig. 1.



venait de résidus de fabrication de l'acide sublimé, résidus qu'on a pu se procurer en grande quantité, et qui absorbent environ moitié autant d'oxygène que l'acide pur.

Par suite de l'absorption de l'oxygène, le liquide noir montait dans la cloche; il rentrait alors de l'air qui remplaçait l'oxygène absorbé jusqu'à ce que la cloche fût entièrement pleine d'azote. On versait alors du mercure dans le cristallisoir pour isoler complétement l'atmosphère de la cloche.

Au bout de vingt-quatre heures, on s'en est assuré par des expériences directes, l'oxygène était intégralement absorbé dans les conditions dans lesquelles on s'était placé, en employant des cloches d'une capacité de 20 à 30 litres.

L'azote ainsi obtenu n'était cependant pas absolument pur. On sait, d'après les expériences de M. Boussingault ([1]) et celles de M. Calvert ([2]), que l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse donne naissance à de petites quantités d'oxyde de carbone. Ce cas s'est présenté dans ces expériences. Cependant ce gaz n'a pas sur les végétaux, suivant de Saussure ([3]), une action comparable à celle qu'il exerce sur les animaux, et se comporte vis-à-vis des premiers comme un gaz inerte, même lorsqu'il existe à haute dose dans une atmosphère. On a donc pu ne tenir aucun compte de sa présence à l'état de traces. On a cependant voulu avoir une idée de la proportion dans laquelle il existe dans l'azote préparé. L'analyse eudiométrique a été impuissante à en déceler la présence avec certitude; on a dû faire passer une grande quantité du gaz préparé sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et recueillir dans un tube à potasse l'acide carbonique formé.

1° $4^{lit},800$ d'azote provenant de $6^{lit},076$ d'air ont donné :

Acide carbonique dosant l'oxyde de carbone..	$0^{gr},029$
Équivalant à oxyde de carbone............	0,018

soit, en poids,

1 d'oxyde de carbone pour 336,8 d'azote obtenu,

ou

1 d'oxyde de carbone pour 100,6 d'oxygène absorbé.

2° $9^{lit},500$ d'azote, provenant de $12^{lit},020$ d'air, ont donné :

Acide carbonique dosant l'oxyde de carbone..	$0^{gr},055$
Équivalant à oxyde de carbone............	0,0322

([1]) *Comptes rendus*, t. LVII, p 889.

([2]) *Ibid.*, p. 873.

([3]) *Recherches chimiques sur la végétation*, p. 208.

soit, en poids,

1 d'oxyde de carbone pour 372 d'azote obtenu,

ou

1 d'oxyde de carbone pour 110,2 d'oxygène absorbé.

On voit que ces proportions d'oxyde de carbone sont extrêmement faibles; elles n'ont pu avoir aucune influence sur la marche des expériences, comme les résultats qui suivent le feront voir, puisque les végétaux qui avaient vécu dans ce milieu n'en ont nullement souffert. Pour constater l'effet produit, c'est-à-dire pour voir s'il y avait eu fermentation alcoolique, on s'est borné à constater la présence de l'alcool. Les essais faits pour doser exactement ce corps n'ont pas donné des résultats satisfaisants : on s'est donc contenté d'un essai qualitatif qui permît en même temps d'évaluer d'une manière approximative la quantité d'alcool produite. Mais la constatation certaine de l'alcool était suffisante pour résoudre le problème qu'on s'était posé; il ne s'agissait, en effet, que de savoir s'il y avait eu ou non formation d'alcool.

La réaction, qu'en raison de sa netteté on a préférée à toutes les autres, est la production d'iodoforme déjà employée par M. Lieben [1] et par M. Berthelot, comme fournissant une méthode sensible pour reconnaître la présence de l'alcool. On a cherché à donner à cette réaction un degré de sensibilité et de certitude qui ne laissât rien à désirer. On a, du reste, à diverses reprises, isolé l'alcool par une distillation fractionnée et l'emploi du carbonate de potasse cristallisé, et l'on a pu constater son identité.

La plante sur laquelle on opérait était placée dans un ballon de 2 litres avec 100 centimètres cubes d'eau. Ce ballon communiquait avec le serpentin renversé qu'emploie

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VI; 1870.

M. Schloesing pour le dosage de l'ammoniaque, et qui constitue un appareil à fractionnement d'une grande perfection.

On amène à l'ébullition et l'on recueille dans un tube à essai les 10 premiers centimètres cubes qui passent à la distillation. On ajoute à la liqueur distillée 2 grammes de carbonate de soude pur cristallisé et $0^{gr},1$ d'iode réduit en poudre. Un excès d'alcali rend la réaction moins sensible. On chauffe, en agitant, à une température voisine de 60 degrés, jusqu'à ce que l'iode ait disparu. Par le refroidissement, il se forme un dépôt jaune de paillettes chatoyantes douées d'une odeur caractéristique. Lorsque ce dépôt est peu abondant ou peu accentué, on peut être fixé sur sa nature en ayant recours au microscope ([1]). En effet, l'iodoforme ainsi obtenu se présente, sous un fort grossissement, sous la forme de tables hexagonales très-régulières, souvent isolées, souvent aussi groupées de manière à former des étoiles d'une structure très-élégante, qui permettent de reconnaître ce corps avec facilité.

Ainsi aidée de la distillation fractionnée et de l'emploi du microscope, cette méthode de recherche de l'alcool devient d'une sensibilité comparable à celle des réactions les plus délicates de la Chimie minérale. On a voulu voir jusqu'où pourrait aller cette sensibilité, et, dans ce but, on a fait les expériences suivantes :

I. Un litre d'eau a été additionné de 1 centimètre cube de vin contenant 10 pour 100 d'alcool. C'était donc $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, c'est-à-dire $\frac{1}{10000}$ d'alcool qu'on avait ajouté à l'eau. On a distillé, à l'appareil à fractionnement, et fait une première prise de 12 centimètres cubes qui a donné un abondant dépôt d'iodoforme. La deuxième prise, de 12 centimètres cubes également, a donné la réaction avec une grande netteté. En examinant le dépôt au mi-

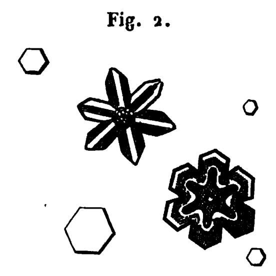
([1]) M. Lieben (Mémoire cité) a déjà conseillé l'emploi du microscope.

croscope, avec un grossissement de 600 diamètres, on a vu en grande quantité des lames hexagonales accompagnées d'étoiles à six branches. La *fig.* 2 montre ces cristaux vus au microscope.

L'expérience à blanc, faite avec un litre de la même eau, traitée de la même manière, en employant les mêmes réactifs, n'a pas donné les paillettes d'iodoforme, et le microscope n'en a pas décelé la présence.

II. On a cherché à reculer la limite de sensibilité de la réaction, et dans ce but on a distillé à l'alambic ordinaire 10 litres de la même eau. On a recueilli le premier litre qui a passé à la distillation et on l'a fractionné dans le serpentin de M. Schlœsing. Le liquide passé en premier lieu, d'un volume de 10 centimètres cubes, n'a pas montré au microscope les cristaux caractéristiques. On a conclu à l'absence, dans cette eau, de l'alcool ou de toute autre substance pouvant donner de l'iodoforme.

Fig. 2.



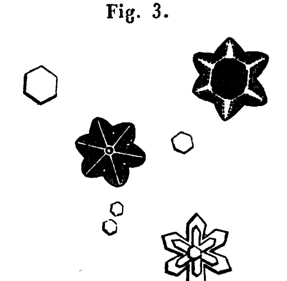
On a pris, en second lieu, 10 litres de la même eau; on y a ajouté 1 centimètre cube de vin contenant $\frac{1}{10}$ de centimètre cube d'alcool. Ce mélange contenait donc, en volume, $\frac{1}{100000}$ d'alcool. On a opéré comme il vient d'être dit, et l'on a obtenu, dans les 10 centimètres cubes recueillis en premier lieu dans le fractionnement par l'appareil de M. Schlœsing, un dépôt de paillettes jaunes encore visibles à l'œil nu, et qui, examiné au microscope, a montré de nombreuses tables hexagonales accompagnées d'étoiles

de formes très-élégantes. On a donc pu constater, avec une grande facilité, la présence de $\frac{1}{100\,000}$ d'alcool dans l'eau.

III. Une expérience semblable a été faite avec le même succès, en introduisant 0gr,06 d'alcool dans 18 litres d'eau. Dans ce dernier essai, on a donc retrouvé $\frac{1}{300\,000}$ d'alcool dans l'eau. Les cristaux d'iodoforme observés au microscope sont représentés dans la *fig.* 3.

On a pu évaluer approximativement, d'après l'abondance de l'iodoforme obtenu, la quantité d'alcool produite par les végétaux soustraits à l'action de l'oxygène. Des es-

Fig. 3.



sais préalables ont montré que la quantité d'iodoforme produite est sensiblement proportionnelle, dans certaines limites, à la quantité d'alcool existante, lorsqu'on opère dans les mêmes conditions. On a eu des types en employant des proportions d'alcool connues, et l'on a pu classer de la manière suivante, d'après l'examen du dépôt, les quantités d'alcool obtenues dans les expériences : quantités inférieures à 0gr,02; quantités comprises entre 0gr,02 et 0gr,05; quantités comprises entre 0gr,05 et 0gr,10, entre 0gr,10 et 0gr,20, etc.

On voit, par ce qui précède, qu'on peut constater l'existence de quantités extrêmement petites d'alcool et qu'on peut conclure à l'absence de ce corps toutes les fois qu'on obtient une réaction négative, malgré la re-

cherche au microscope; qu'on peut, au contraire, conclure à la présence de l'alcool dans les conditions de ces expériences, lorsque l'on obtient les cristaux nettement caractérisés d'iodoforme. En appliquant cette méthode de recherche aux expériences mentionnées plus bas, on a pu conclure avec certitude à la présence ou à l'absence de l'alcool dans les végétaux examinés. Dans toutes les expériences dont le résultat a été positif, la production d'alcool a été, du reste, assez notable pour que la réaction fût d'une grande netteté et que l'observation n'exigeât pas de la méthode toute la sensibilité qu'elle comporte.

On a donc eu pour apprécier l'effet produit, d'un côté, une réaction nettement affirmative; de l'autre, une réaction absolument négative. C'est au moyen de cette méthode de recherche qu'on a abordé le problème qu'on s'était proposé de résoudre. Je puis ajouter que des expériences faites à blanc n'ont laissé aucun doute sur la valeur de la méthode.

Septembre 1876. — Un rameau de vigne, garni de feuilles bien saines, a été placé sous une cloche qu'on a remplie d'acide carbonique. La cloche était soustraite à l'action de la lumière. Au bout de vingt-quatre heures, on a distillé, avec 150 centimètres cubes d'eau, la moitié du rameau, pesant avec les feuilles 46 grammes. On a obtenu un abondant dépôt de paillettes d'iodoforme. L'autre moitié du rameau, la section plongeant dans l'eau, a été replacée à l'air libre; les feuilles, déjà malades par suite de leur séjour dans l'acide carbonique, n'ont pas tardé à se faner.

C'est à la suite de cet essai qu'on s'est décidé à placer les plantes dans un gaz inerte.

19 *juillet* 1877. — Deux plants de betteraves, bien vigoureux, vivant dans la terre contenue dans un pot de fleurs, ont été placés sous la cloche avec l'acide pyrogallique et la potasse. L'expérience a été faite à l'obscurité.

Le séjour dans l'azote a été de vingt-quatre heures ([1]); les plantes ne paraissaient nullement avoir souffert de la privation d'oxygène. L'un des plants a été replacé à l'air et a continué à vivre et à se développer normalement.

Les feuilles de l'autre plant, pesant 35 grammes, ont été distillées avec 150 centimètres cubes d'eau. Les 10 centimètres cubes qui ont passé en premier lieu ont donné un dépôt caractérisé d'iodoforme, qu'on a estimé correspondre à $0^{gr},05$ à $0^{gr},10$ d'alcool.

Un plant semblable, placé dans l'air ordinaire confiné et traité de la même manière, n'a donné, pour un même poids de feuilles, aucune trace d'alcool.

20 *juillet* 1877. — Deux plants de betteraves, bien vigoureux et plus développés que les précédents, ont été placés dans l'azote pendant quarante-huit heures. Au bout de ce temps, les feuilles de l'un de ces plants, pesant 53 grammes, ont été distillées avec 150 centimètres cubes d'eau. On a obtenu, dans les 10 centimètres cubes de liquide passé en premier lieu, une quantité d'iodoforme peu différente de celle qui correspondrait à 10 à 15 centigrammes d'alcool, soit environ $\frac{2}{1000}$ du poids des feuilles.

L'autre plant, après son séjour dans l'azote, a continué à vivre et à s'accroître normalement.

Les feuilles d'un plant semblable, d'un poids sensiblement égal à celles dans lesquelles on a constaté la présence de l'alcool et ayant vécu à l'air, n'ont donné aucune trace d'iodoforme.

28 *septembre*. — Deux plants de betteraves, dont les racines étaient fixées dans la terre contenue dans un vase en verre, ont été placés dans l'azote pendant quarante-six heures. Au bout de ce temps, on a distillé avec 150 cen-

([1]) L'absorption de l'oxygène exigeant environ vingt-quatre heures, on n'a compté comme séjour dans l'azote que le temps total diminué de vingt-quatre heures.

timètres cubes d'eau 37 grammes de feuilles de l'un des plants. On a obtenu une quantité d'iodoforme qu'on estime correspondre à 4 à 10 centigrammes d'alcool, soit près de $\frac{2}{1000}$ du poids des feuilles.

On a distillé également, avec 150 centimètres cubes d'eau, 48 grammes de la racine du même plant coupée en petits morceaux. On a obtenu encore une notable formation d'iodoforme, correspondant, à l'estimation, à celle qu'auraient donnée 5 à 10 centigrammes d'alcool, soit environ $\frac{1,5}{1000}$ du poids de la racine.

L'autre plant, après son séjour dans l'azote, a continué à prospérer, et n'est mort, au bout de vingt jours, que par la dessiccation accidentelle du sol dans lequel il vivait.

Un plant semblable, ayant vécu à l'air, a été également examiné : 56 grammes de feuilles distillées avec 150 centimètres cubes d'eau n'ont donné aucune trace d'iodoforme. 165 grammes de racines distillés avec 150 centimètres cubes d'eau n'ont donné aucune trace d'iodoforme.

D'autres expériences faites sur des plants de betteraves à divers états de développement ont donné invariablement les mêmes résultats, c'est-à-dire présence d'alcool dans les organes du plant ayant séjourné dans l'azote, absence d'alcool dans le plant placé dans l'air comme terme de comparaison, et, enfin, continuation de la vie dans le plant replacé à l'air après un séjour de vingt-quatre à quarante-huit heures dans l'azote.

Les racines de betteraves acquièrent quelquefois des dimensions considérables. On s'est demandé si l'intérieur d'une pareille racine n'était pas un milieu soustrait à l'action de l'oxygène atmosphérique, et si, par conséquent, les cellules placées au centre ne fonctionnaient pas comme des cellules privées de l'action de l'air. On a distillé, avec 150 centimètres cubes d'eau, 150 grammes de la partie intérieure d'une racine représentant approximativement une sphère de 20 à 22 centimètres de diamètre et, dans le li-

quide recueilli, on a cherché l'alcool ; on n'a pu en découvrir aucune trace. Il est donc à présumer que l'oxygène pénètre dans les cellules les plus centrales de la racine de la betterave.

21 *juillet.* — On a semé du maïs dans la terre de jardin contenue dans des pots à fleurs. Les plants venus à la lumière diffuse étaient d'un beau vert. Quand ils eurent atteint 25 à 30 centimètres de hauteur, on plaça l'un des pots contenant treize plants sous une cloche dans laquelle on introduisit l'acide pyrogallique et la potasse. Au bout de trente-six heures, on mit fin à l'expérience. Le séjour dans l'azote avait donc été d'environ douze heures. Dix plants pesant 39 grammes furent distillés avec 150 centimètres cubes d'eau. Dans les 8 centimètres cubes distillés, on put constater la présence, par la production d'iodoforme, d'une quantité d'alcool estimée entre 5 et 10 centigrammes.

Les trois autres plants non arrachés restèrent à l'air après le séjour dans l'azote et continuèrent à se développer.

Huit autres plants semblables, pesant 34 grammes, et qui n'avaient pas été privés du contact de l'air, n'ont donné aucune trace d'alcool.

26 *septembre.* — Plants de géranium. Durée de l'expérience : cinquante-deux heures.

Le séjour dans l'azote a été, par suite, de vingt-huit heures environ.

Une branche d'un plant resté dans l'air, pesant 49 grammes, n'a pas donné la réaction de l'alcool.

Une branche du plant placé dans l'azote, pesant 38 grammes, a donné de l'alcool estimé correspondre à $0^{gr},02$.

Ce plant mutilé, après le séjour dans l'azote, a continué à vivre.

29 *septembre.* — Plants de jeunes choux. Durée de

l'expérience : soixante et onze heures. Le séjour dans l'azote a donc été de quarante-sept heures environ.

Deux plants placés dans l'azote et pesant 28 grammes n'ont pas donné la réaction de l'alcool.

Deux plants placés dans l'azote et pesant 25 grammes ont donné très-nettement la réaction de l'alcool.

Le plant témoin replacé à l'air, après son séjour dans l'azote, a continué à vivre.

30 *octobre*. — Plants de choux plus développés que les précédents : résultat identique.

29 *septembre*. — Plants de *Lamium album* non en floraison. Durée de l'expérience : soixante et onze heures; séjour dans l'azote : environ quarante-sept heures.

Huit plants restés à l'air et pesant 26 grammes n'ont pas donné d'alcool.

Six plants placés dans l'azote et pesant 21 grammes ont donné la réaction de l'alcool très-nettement.

Deux plants, après leur séjour dans l'azote, ont continué à vivre.

29 *septembre*.— Plants de *Portulacca* non fleuris. Durée de l'expérience : soixante et onze heures; séjour dans l'azote : environ quarante-sept heures.

Neuf plants restés à l'air et pesant $40^{gr},5$ n'ont pas donné d'iodoforme.

Neuf plants placés dans l'azote et pesant 42 grammes ont donné notablement d'iodoforme.

Quatre plants, après leur séjour dans l'azote, ont continué à se développer.

Un grand nombre d'expériences semblables aux précédentes ont été instituées en employant diverses plantes herbacées, dans les conditions normales de la vie, ou des branches coupées de végétaux arborescents garnies de feuilles. On a opéré tantôt à l'obscurité, tantôt à la lumière. Les résultats obtenus ont été les mêmes.

Je citerai cependant deux expériences dont le résultat

diffère des précédents, en ce sens que les plantes n'ont pas survécu au séjour dans l'azote. Ces deux exceptions méritent d'être notées et expliquées : elles n'infirment en rien les conclusions auxquelles conduisent toutes les autres expériences.

3 *octobre.* — Plants de chicorée. Durée de l'expérience : quarante-neuf heures ; séjour dans l'azote : environ vingt-cinq heures.

Trois plants restés à l'air et pesant 25 grammes n'ont pas donné d'iodoforme.

Trois plants placés dans l'azote et pesant 22 grammes ont donné la réaction de l'alcool.

Les plants, en sortant de l'azote, n'étaient pas bien portants ; on a pu constater l'existence de mucor en plusieurs endroits des feuilles ; aussi les témoins replacés dans l'air n'ont pas tardé à mourir. Ce cas ne s'est présenté que cette seule fois dans les nombreux essais qu'on a faits, et rend cette expérience instructive en montrant que l'envahissement par un organisme microscopique étranger a été rapidement mortel pour ces végétaux.

Juillet 1877. — Des plants de maïs étiolés, venus à l'obscurité et ayant une tigelle haute de 25 à 30 centimètres, ont été placés sous la cloche avec l'acide pyrogallique et la potasse. L'expérience a été faite à l'obscurité.

Les plants témoins restés à l'air ne contenaient pas d'alcool.

Les plants restés dans l'azote pendant vingt-six heures ont donné de l'alcool en quantité très-appréciable.

Mais les plants témoins, après leur séjour dans l'azote, sont morts au bout de deux jours. Il est probable que les tissus délicats du végétal étiolé ont été asphyxiés rapidement dans le gaz inerte. Peut-être aussi, et c'est une question qui mérite d'être examinée, les traces d'oxyde de carbone existant dans l'azote ont-elles eu, sur le végétal

étiolé, une action nuisible qu'elles n'ont pas sur le végétal vert [1].

En résumant toutes ces expériences et n'éliminant que les deux dernières, dont le résultat anormal s'explique aisément, on voit que les faits observés ont été les mêmes dans tous les essais.

1° Les plants témoins conservés dans l'air ne contenaient pas d'alcool dans leurs tissus.

2° Les plants placés dans l'azote renfermaient des quantités d'alcool très-notables, atteignant souvent $\frac{2}{1000}$ du poids de la plante.

3° Les plants témoins qui avaient été placés dans l'azote ont continué à vivre et à se développer normalement.

Ces recherches apportent donc une nouvelle confirmation aux idées qui ont été émises par M. Pasteur; elles montrent de plus, avec une grande netteté, que, chez les végétaux supérieurs, la *cellule vivante* est apte, en l'absence de l'oxygène, à fonctionner comme les cellules des champignons, en produisant une véritable fermentation alcoolique.

Ce travail a été fait à l'Institut agronomique.

---

(1) Des expériences faites depuis la rédaction de ce travail me font croire que l'oxyde de carbone n'exerce pas une action plus délétère sur les végétaux étiolés et même sur les végétaux cryptogamiques que sur les plantes vertes.

L'analogie des fonctions des plantes dépourvues de chlorophylle avec les fonctions des animaux et l'action énergique de l'oxyde de carbone sur les derniers m'avaient porté à rechercher si ce gaz délétère exerçait sur ces deux ordres d'êtres, comparables à bien des points de vue, une action identique. Ces prévisions n'ont pas été confirmées par l'expérience.

RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE;

PAR M. LANDOLT [1].

Extrait par M. BERTIN.

Les corps doués du pouvoir rotatoire se divisent en trois classes : 1° ceux qui ne le possèdent qu'à l'état cristallisé; 2° ceux qui, au contraire, ne le possèdent qu'à l'état amorphe ou en dissolution; 3° enfin ceux qui gardent cette propriété dans tous les cas, aussi bien quand ils sont cristallisés que lorsqu'ils sont dissous.

On connaît déjà seize corps de la première classe, ce sont :

1° Le quartz.
2° Le cinabre.
3° Le chlorate de soude.
4° Le bromate de soude.
5° Le periodate de soude.
6° L'hyposulfate de potasse.
7° » de chaux.
8° » de strontiane.
9° L'hyposulfate de plomb.
10° Le sulfo-antimoniate de soude.
11° L'acétate d'urane et de soude.
12° Le maticocamphre.
13° Le benzyl.
14° Le sulfate d'éthylandiamine.
15° Le carbonate de guanidine.
16° La diacétylphénolphtaléine.

La seconde classe ne contient que des substances carbonées qui se produisent dans les corps organisés ou qui en dérivent par une décomposition chimique simple. Quelques-unes jouissent du pouvoir rotatoire dans les deux sens. M. Landolt a réuni dans le tableau suivant les substances actives naturelles connues jusqu'ici et leurs principaux dérivés :

---

[1] *Annales de Liebig*, t. CLXXXIX, p. 241-337; 1877.

SUBSTANCES.	LÉVOGYRES.	DEXTROGYRES.	INACTIVES.
Sucre $C^{12}H^{22}O^{11}$:		Sucre de canne. Sucre de lait. Mycose. Mélitose. Mélézitose. Maltose.	Synanthrose.
Sucre $C^{6}H^{12}O^{6}$.	Lévulose. Sucre interverti. Synanthrose intervertie. Sorbine.	Dextrose. Sucre de miel. Sucre de raisin. Sucre d'amidon. Sucre de salycine. Sucre d'amygdaline. Sucre de phloridzine. Sucre de gomme. Galactose. Eucalyne.	Inosite.
Groupe de la mannite.	Mannite.	Nitromannite. Mannitane. Quercite. Pinite. Isodulcite.	Mannitose. Quercitose. Dulcite. Nitrodulcite. Érythrite.
Glycosides.	Amygdaline. Acide amygdalique. Acide phénylglycolique (Mandelsäure). Salicine. Populine. Phloridzine. Phlorétine.	Quinovine.	Glycyrrhizine. Acides tanniques. (*Ils sont aussi actifs.*)

SUBSTANCES.	LÉVOGYRES.	DEXTROGYRES.	INACTIVES.
Glycosides. (Suite.)	Digitaline. Cyclamine. Coniférine.		
Dérivés des groupes précédents.	Dérivés acétylés de l'inuline.	Dérivés acétylés de la dextrose, du sucre de lait, de la mannite et de l'amidon.	
		Glucosane, acide saccharique.	Acide lévulique.
	Alcool amylique de fermentation.	Dérivés de l'alcool amylique actif (diamyle, éthylamyle, iodure d'amyle, cyanure d'amyle, amylamine, valérate d'amyle, valéraldéhyde, acide valérianique, acide caproïque).	Acide mucique. Alcool butylique de fermentation. Alcool octylique de l'huile de ricin, méthylamyle, hydrure d'amyle, amylène tiré de l'alcool amylique actif.
	Paralactates et éther anhydrides.	Acide paralactique.	
Acides extraits des plantes et substances qui s'y rapportent.	Acide tartrique gauche. Tartrates gauches. Tartramide gauche.	Acide tartrique droit. Tartrates droits. Tartramide droite.	Acide paratartrique. Acide tartrique synthétique.
		Acide métatartrique. Acide ditartrique.	Acide pyrotartrique. Acide nitrotartrique.
	Acide malique naturel.	Acide malique dérivé de l'acide tartrique droit ou de l'asparagine.	Acide malique synthétique.
	Malate d'ammoniaque dans l'eau.	Malate d'ammoniaque dans l'acide nitrique.	Acides maléique, fumarique, succinique.
	Malate acide de chaux dans l'eau.	Malate de chaux dans l'ammoniaque.	Acide citrique. Acide citramalique.
	Malamide.	Malate de zinc et antimoniate d'ammoniaque dans l'eau.	
	Asparagine en dissolution dans l'eau ou les alcalis.	Asparagine dans les dissolutions acides.	

SUBSTANCES.	LÉVOGYRES.	DEXTROGYRES.	INACTIVES.
Acides extraits des plantes et substances qui s'y rapportent. (Suite.)	Acide aspartique dans les dissolutions alcalines. Acide glutarique. Acide quinique.	Acide aspartique dans les dissolutions acides. Acide glutamique. Acide quinovique dans les dissolutions alcalines.	Acide aspartique tiré des acides fumarique ou maléique.
Terpène $C^{10}H^{16}$.	Essence de térébenthine gauche, ou térébenthène. (Essence française, du *Pinus maritima;* essence de Venise, du *Pinus larix;* essence de templine, du *Pinus picea* et du *Pinus pumilio*). Chlorhydrates de térébenthène. Térécamphène. Hydrate liquide de terpine.	Essence de térébenthine droite ou australène. (Essence anglaise ou américaine, tirée du *Pinus balsamica*, *australis* et *tæda;* essence allemande, tirée du *Pinus abies*, *nigra* et *sylvestris*). Chlorhydrates d'australène. Austrocamphène. Essence de citron. Ess. d'orange (Pomeranzenöl).	Camphène, camphilène. Térébène, térébilène. Polytérébènes. Essence de terpine. Hydrate solide de térébenthine.
Essences.	Essence de copahu. » de cubèbe. » de lavande. » de persil. » de rue. » de rose. » de tanacète. » de thym. » de genièvre.	Essence d'aneth. » de cascarille. » de camomille. » de coriandre. » de fenouil. » de muscade. » de myrthe. » de sassafras.	Essence d'anis » de cassia. » de girofle. » de canelle. » de gaulthéria. » d'amandes amères. » de moutarde. Thymol.
	LÉVOGYRES ET DEXTROGYRES.		
	Essence de menthe. » de cumin. » de romarin. » de sauge. » de sabine.		

SUBSTANCES.	LÉVOGYRES.	DEXTROGYRES.	INACTIVES.
Résines.	Acide sylvique. Acide pimarique. Acide de la résine de gaïac.	Acide psidocarpique.	
Camphres.	Camphre de matricaire. » de menthe. » de patchouli. » de *Blumea* (Krapp)? Menthol. Bornéine. Acide camphorique dérivé du camphre de matricaire. Anhydride camphorique et acide camphoronique dérivé de l'acide camphorique droit.	Camphre des laurinées. » du succin. » du romarin. » éthylé » amylé. Bornéol. Acide camphorique dérivé du camphre des laurinées. Sel de l'acide camphorique droit. Acide camphinique.	Géraniol. Camphre de lavande. Camphrène. Acide sulfocamphorique.
Alcaloïdes.	Quinine. Cinchonidine. Morphine. Codéine. Narcotine dans l'alcool. Pseudomorphine. Thébaïne. Papavérine. Laudanine. Strychnine. Brucine. Nicotine. Atropine. Aconitine. Sels des bases précédentes.	Quinidine. Cinchonine. Quinicine. Cinchonicine. Narcotine dans l'ac. chlorhyd. Laudanosine. Cicutine. Pelosine. Sels des bases précédentes.	Méconine. Narcéine. Hydrocotamine. Cryptopine. Aricine. Bétaïne. Berberine. Vératrine. Émétine. Pipérine.

SUBSTANCES.	LÉVOGYRES.	DEXTROGYRES.	INACTIVES.
Principes amers.	Santonine. Acide santonique. Picrotoxine. Jalappine.	Hématoxyline.	
Matières de la bile.	Cholestérine.	Acide glycocholique. » taurocholique. » cholalique. » choloïdique. » hyoglycocholique. » hyocholoïdique. » lithofellique.	
Colles.	Glutine et chondrine.		
Matières albuminoïdes.	Albumine du sérum. » de l'œuf. Paralbumine. Caséine. Syntonine. Peptones.		

On connaît ainsi 120 substances actives naturelles, dont environ 60 tournent à gauche, 50 à droite et 10 des deux côtés : leurs dérivés actifs sont également très-nombreux.

Ces corps cristallisent le plus souvent dans un système biaxe, et dans ce cas il n'y a plus à se demander s'ils possèdent le pouvoir rotatoire cristallin. Quelques-uns cependant sont uniaxes, et parmi ceux-ci il y en a deux qui possèdent le pouvoir rotatoire aussi bien à l'état cristallisé qu'en dissolution et forment la troisième classe des substances actives. Ce sont : le sulfate de strychnine, qui cristallise dans le système quadratique (Des Cloizeaux), et l'alun d'amylamine, qui cristallise dans le système régulier, (Lebel).

Dans les corps de la première classe à pouvoir rotatoire cristallin, ce pouvoir doit être attribué à un certain groupement des molécules qui se manifeste aussi par l'hémiédrie. Mais, dans les corps de la seconde classe, le pouvoir rotatoire est atomique, c'est-à-dire qu'il tient à la constitution de la molécule elle-même, puisqu'il se manifeste même dans le corps en vapeur.

Pour expliquer la rotation, il faut alors admettre une condensation irrégulière de l'éther autour des molécules du corps, et cette irrégularité doit tenir à la construction des molécules elles-mêmes. Suivant M. Pasteur, on doit les diviser en deux classes : 1° celles qui peuvent se superposer à leur image dans un miroir, telles que les molécules cubiques, et 2° celles dont les images ne leur sont pas superposables, et alors elles peuvent se présenter sous deux formes opposées. C'est parmi ces dernières que se rencontre le pouvoir rotatoire; leurs molécules sont constituées d'une manière dissymétrique.

Il en résulte alors des propriétés optiques analogues à celles des substances suivantes :

CORPS ACTIFS.		CORPS INACTIFS.	
LÉVOGYRE.	DEXTROGYRE.	FOURNIS PAR LA COMBINAISON DES CORPS DROITS ET GAUCHES.	AYANT UNE AUTRE CONSTITUTION DE LA MOLÉCULE.
Acide tartrique gauche.	Acide tartrique droit.	Acide paratartrique ou racémique.	Acide mésotartrique.
Acide malique naturel.	Acide malique dérivé de l'acide tartrique droit.	Acide malique dérivé de l'acide paratartrique.	Acide malique dérivé de l'acide succinique.
Camphre de la Matricaire.	Camphre du Laurier.	Camphre racémique.	
Acide camphorique tiré du camphre de Matricaire.	Acide camphorique tiré du camphre du Laurier.	Acide paracamphorique dérivé du camphre racémique ou du camphre de lavande.	Acide mésocamphorique.
	Lactate d'éthylidine, actif (acide paralactique).		Lactate d'éthylidine inactif. Acide lactique de la fermentation.

Tous les corps actifs en dissolution ou à l'état liquide dévient le plan de polarisation de la lumière qui les traverse d'un angle α, qui est proportionnel à l'épaisseur l sous laquelle on les observe, à la densité d de la dissolution et enfin à sa concentration, c'est-à-dire au poids p de substance active contenue dans un poids 100 de la dissolution, de sorte qu'en appelant ρ un coefficient constant, on a

$$\alpha = \rho \frac{ldp}{100}.$$

Le coefficient ρ s'appelle le *pouvoir rotatoire spécifique*. C'est celui que présenterait le corps pur (pour $p = 100$) s'il avait pour densité 1 et pour épaisseur l'unité

$$\rho = \frac{100\alpha}{ldp}.$$

Cette formule, que l'on doit à Biot, suppose que le pouvoir rotatoire est constant. Biot avait lui-même constaté que dans certains cas cela n'avait pas lieu. Les recherches nouvelles de M. Landolt prouvent que ces cas sont extrêmement nombreux, et alors il y a lieu de se demander ce que c'est que le pouvoir rotatoire d'un corps.

Quand on cherche à le déterminer à l'aide de dissolutions de plus en plus concentrées, la formule précédente donne pour ρ des nombres différents. En appelant q le tant pour 100 de la substance inactive (c'est-à-dire $100 - p$), les expériences peuvent être représentées par l'équation empirique suivante :

$$\rho = A + Bq + Cq^2,$$

dans laquelle le plus souvent C est nul.

Le coefficient vrai de la substance est $\rho_0 = A$, correspondant à $q = 0$, c'est-à-dire au cas où la substance est pure. Il a une autre limite ρ_{100}, correspondant à $q = 100$, c'est-à-dire au cas où la dissolution du corps est infiniment éten-

due. La différence est plus ou moins grande et tantôt positive, tantôt négative, suivant le corps; dans tous les cas, elle varie d'une manière continue avec q.

Ainsi, le pouvoir rotatoire spécifique ρ augmente à mesure que la dissolution devient plus étendue pour le tartrate d'éthyle et pour l'essence de térébenthine. Il diminue dans les mêmes circonstances pour le camphre et pour la nicotine. Si l'on prend pour abscisses le tant pour 100 de la substance inactive et pour ordonnée le pouvoir rotatoire spécifique ρ calculé par la formule de Biot, les variations de ρ sont représentées en général par des droites ou par des lignes à courbures très-peu prononcées, excepté pour la dissolution de nicotine dans l'eau, qui donne une courbe très-accentuée, dont la convexité est tournée vers l'axe des x, les valeurs de ρ étant successivement :

Pour q	0	20	40	60	80	100
ρ	161°,3	112	89	82	77	74,1

Nous ne pouvons reproduire la figure de ces courbes, mais nous allons donner le tableau des résultats que M. Landolt a obtenus sur différents liquides observés, soit avec l'appareil de Mitscherlich, soit avec le polaristrobomètre de Wild.

On n'en peut plus douter, après avoir lu ce tableau, le pouvoir rotatoire spécifique d'un corps en dissolution n'est pas une constante, il varie avec le degré de concentration, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Pour le connaître, il faut faire plusieurs observations sur des dissolutions de plus en plus étendues, et déterminer au moyen de ces observations la courbe ou la formule empirique des pouvoirs rotatoires. Alors, on s'apercevra que, pour toutes les dissolutions du même corps, les courbes partent d'un même point ou que toutes les formules empiriques ont sensiblement le même terme A, indépendant de la variable : c'est ce terme constant qui représente le pouvoir

rotatoire spécifique du corps pur, quels que soient les dissolvants qu'on ait employés pour l'observer en dissolution.

SUBSTANCES.	SENS de la rotation.	DISSOLVANTS.	POUVOIR ROTATOIRE ρ pour $q = 0$.	POUVOIR ROTATOIRE ρ pour $q = 100$.	DIFFÉRENCE.
Essence de térébenthine	Gauche.	0	37°,01	"	0 "
		Alcool	36,97	38,79	+ 1,82
		Benzol	36,97	39,79	+ 2,82
		Acide acétique	36,89	40,72	+ 3,83
		Moyenne	36,94		
Essence de térébenthine	Droite..	0	14,15	"	"
		Alcool	14,17	15,35	+ 1,18
		Moyenne	14,16		
Acétate d'éthyle.	Droite..	0	8,31	"	"
		Alcool	8,27	10,19	+ 1,92
		Esprit-de-bois	8,42	11,19	+ 2,77
		Eau	8,09	28,12	+20,03
		Moyenne	8,26		
Camphre.	Droite..	Acide acétique	55,5	41,8	−13,7
		Éther acétique	55,2	50,8	− 4,4
		Éther acétique monochloré	55,7	49,0	− 6,7
		Benzol	55,2	38,9	−16,3
		Diméthylaniline	55,8	40,9	−14,9
		Esprit-de-bois	56,2	45,3	−10,9
		Alcool	54,4	41,9	−12,5
		Moyenne	55,4		
Nicotine.	Gauche.	0	161,55	"	"
		Alcool	160,83	138,59	−22,24
		Eau	161,29	74,13	−87,16
		Moyenne	161,06		

SUR LE MICROPHONE DE M. HUGHES;

PAR M. A. BERTIN.

Après avoir admiré les effets merveilleux du téléphone de Bell, on songea à en augmenter la puissance. Comme les mouvements de la membrane du téléphone sont produits par les passages alternatifs de faibles courants induits dans son électro-aimant, la première idée qui vient à l'esprit est de lancer dans cet électro-aimant le courant d'une pile, que l'on interrompra ensuite d'une manière convenable. Le passage du courant produira une attraction de la membrane sans la faire vibrer et le téléphone restera muet; mais la suppression du courant permettra à la membrane de revenir à sa position première, et il en résultera une vibration d'une amplitude relativement grande, qui se traduira par un bruit d'une grande intensité. Si, par exemple, on produit ces interruptions à l'aide d'une râpe, introduite dans le circuit, et sur laquelle on frotte l'un des pôles de la pile, ce frottement, quoique faible, produit dans le téléphone un bruit intense qui peut être entendu de loin.

Mais ce genre d'interruption est grossier, il ne peut faire rendre au téléphone que des bruits confus. Pour faire parler l'instrument, il faut que l'interrupteur soit susceptible de vibrer à l'unisson de tous les sons qu'il reçoit avec les modifications de timbre et d'articulation que comporte la parole : c'est là toute la difficulté. La complication extrême des phénomènes de la voix et de l'ouïe, tels que nous les connaissons, nous aurait fait autrefois regarder cette difficulté comme insurmontable. Mais le téléphone d'abord, le phonographe ensuite, nous avaient montré depuis que ces mouvements si compliqués trouvaient leur

résultante dans les mouvements simples d'une membrane ou d'une pointe. On pouvait donc espérer que l'interrupteur synchrone de la voix s'obtiendrait aussi d'une manière simple.

Dans une première tentative déjà bien réussie, M. Edison avait obtenu cet interrupteur par les vibrations d'une membrane qui, pressant contre une tige de plombagine intercalée dans le circuit, établissait par cette tige un contact plus ou moins parfait, et produisait par conséquent des variations dans l'intensité du courant.

M. Hughes, l'heureux inventeur du télégraphe imprimant, vient de donner de ce même problème une solution encore plus simple. Son interrupteur, auquel il a donné le nom de *microphone*, a été présenté à l'Académie des Sciences par M. du Moncel dans la séance du 13 mai. M. du Moncel ayant eu la complaisance de l'expérimenter devant moi, je l'ai fait reproduire immédiatement : l'appareil est tellement simple que les personnes les moins expérimentées peuvent en monter un en quelques instants.

Il se compose d'une petite tige de charbon de cornue ou de plombagine, tenue verticale entre deux dés de charbon de cornue collés contre une planchette. Les deux charbons sont creusés de deux petits trous ronds ou deux crapaudines entre lesquelles se place la tige, dont les deux bouts sont taillés en pointe mousse. La pointe inférieure repose dans la crapaudine inférieure, tandis que la pointe supérieure flotte librement sur les bords du trou pratiqué dans le charbon d'en haut. La tige est donc très-mobile, et elle établit entre les deux charbons un contact variable, quand elle est en mouvement. Ce qu'il y a d'extraordinaire, c'est que ce mouvement de la tige soit toujours synchrone de la vibration sonore qu'elle entend et qui lui est transmise soit par l'air, soit par la planchette. Si donc on fait passer dans un téléphone le courant d'une petite pile de un à quatre éléments Leclanché, et qu'on intercale dans le cir-

cuit le microphone, la tige de l'interrupteur se mettra à vibrer quand on parlera devant la planchette (à un décimètre par exemple), et il en résultera des variations de contact qui seront absolument synchrones de l'émission de la voix et qui se traduiront dans le téléphone par la transmission de la parole avec une netteté absolue et une intensité plus grande que par les procédés ordinaires. La lecture à haute voix peut être entendue, même quand le pavillon du téléphone n'est pas appliqué tout contre l'oreille.

La planchette qui porte les charbons ne peut pas se tenir verticale sans être fixée sur une planchette horizontale qui lui sert de support. Le courant transmet distinctement au téléphone tous les bruits qui se produisent sur cette planchette, le tic-tac d'une montre, les mouvements d'une mouche renfermée dans une boîte, etc., etc. En passant le doigt sur la planchette, qui est brute et par conséquent rugueuse, le téléphone rend un bruit strident. Il est bon, pour amortir les oscillations étrangères, que la table sur laquelle repose le microphone soit recouverte d'un tapis, et alors le simple frottement des genoux de l'opérateur contre les pans de ce tapis occasionne dans le téléphone des bruissements qui se mêlent aux autres sons. En un mot, le microphone rend sensibles les sons les plus faibles, et il n'est pas étonnant, comme l'annonce M. Hughes, que les médecins songent à l'employer pour l'auscultation.

On peut employer, pour faire la tige tremblante, un corps conducteur quelconque. Ce qui convient le mieux, c'est une baguette de graphite (charbon de cornue) ou un crayon de plombagine, surtout, dit M. Hughes, si, après l'avoir chauffé à blanc, on le refroidit en le plongeant dans du mercure. Mais ces crayons sont très-compactes, et je n'ai pas trouvé que leur immersion dans le mercure modifiât sensiblement leur propriété (¹).

(¹) C'est un de ces crayons que j'emploie : il a $0^{m},002$ de diamètre et

La tige n'étant pas serrée entre les charbons établit un contact imparfait que ses vibrations changent d'une certaine manière. C'est comme si l'on introduisait dans le circuit une résistance variable; les changements de cette résistance seront sensibles si la résistance de la ligne est petite; mais on comprend qu'ils ne le seraient plus si cette résistance était grande, et le microphone cesserait alors de fonctionner; j'ai trouvé, en effet, que le téléphone ne transmet plus le son de la montre, quand on introduit dans le circuit une résistance de 2000 unités Siemens ou de 200 kilomètres de fil télégraphique. Suivant M. Hughes, dont l'appareil est sans doute plus parfait, la sensibilité du microphone serait cinq fois plus grande; mais il doit y avoir une limite, quelle qu'elle soit.

Dans une nouvelle lettre communiquée à l'Académie par M. du Moncel dans la séance du 20 mai, M. Hughes annonce que le microphone parle avec une intensité plus grande que celle du phonographe, quand on intercale dans le circuit une petite bobine d'induction et qu'alors il propage le son à toute distance. Il annonce également qu'en substituant au téléphone un galvanomètre, le microphone devient un thermoscope très-sensible; mais il n'indique pas comment il faut disposer l'appareil dans ces deux cas.

$0^m,03$ de hauteur. Les deux dés en charbon ont $0^m,015$ de côté. Les deux planchettes proviennent d'une petite caisse d'emballage; elles ont $0^m,10$ de long, $0^m,05$ de large, $0^m,005$ d'épaisseur et ne sont pas rabotées.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIII (5e SÉRIE).

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XII (5e SÉRIE).

ERRATUM.

Page 88, ligne 21, rétablir ainsi la phrase commencée:
A la température d'ébullition correspond un état particulier de la surface qui s'annonce longtemps à l'avance par une variation plus rapide de la tension et qui peut même, comme on sait, se traduire par une tension superficielle nulle.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

tet.

730

620 640 660 680 700 720 740 760

Monrocq. I

l'oxygène, par M.

Appareil construit a Genève
pour des essais de liquéfaction
de l'Hydrogène et de l'Air.

Fig. 1.
ELEVATION.

Fig. 2.
PLAN.

Fig. 3

D. Colladon
1828

Echelle 1/4.